This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 8月17日

出願番号

Application Number:

特願2001-248276

[ST.10/C]:

[JP2001-248276]

出願人 Applicant(s):

株式会社日本触媒

2002年 2月 5日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



特2001-248276

【書類名】

特許願

【整理番号】

K8276

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C04B 24/00

【発明の名称】

ポリカルボン酸系共重合体、セメント添加剤及びセメン

ト組成物

【請求項の数】

6

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

【氏名】

湯浅 務

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

【氏名】

西川 朋孝

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

【氏名】

坂本 登

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

【氏名】

枚田 健

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

【氏名】

厳樫 弘子

【特許出願人】

【識別番号】

000004628

【氏名又は名称】

株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】

100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100112025

【弁理士】

【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2000-399466

【出願日】

平成12年12月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

033891

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書

【包括委任状番号】 0004002

【プルーフの要否】

17

要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

ポリカルボン酸系共重合体、セメント添加剤及びセメント

組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)及び不飽和カルボン酸系単量体(B)を含む単量体成分を共重合してなる

ことを特徴とするポリカルボン酸系共重合体。

【請求項2】 前記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)は、オキシアルキレン基を有する

ことを特徴とする請求項1記載のポリカルボン酸系共重合体。

【請求項3】 更に、前記単量体成分は、ポリアルキレングリコール鎖を有する 不飽和単量体(C)を含む

ことを特徴とする請求項1又は2記載のポリカルボン酸系共重合体。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のポリカルボン酸系共重合体を含んでなる

ことを特徴とするセメント添加剤。

【請求項5】 カルシウム移送値が10~900mPa・s及び/又はセメント 動作係数が0.05~0.9である

ことを特徴とするセメント添加剤。

【請求項6】 少なくとも水、セメント、セメント添加剤を含んでなるセメント 組成物であって、

該セメント添加剤は、請求項4又は5記載のセメント添加剤を用いる ことを特徴とするセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリカルボン酸系共重合体、セメント添加剤及びセメント組成物に関する。より詳しくは、超高強度用減水剤に好適に用いることができるポリカルボン酸系共重合体、セメント添加剤及びセメント組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】

ポリカルボン酸系共重合体は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物等のセメント混和剤の成分として広く用いられており、セメント組成物から土木・建築構造物等を構築するために欠かすことのできないものとなっている。このようなポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤は減水剤として用いられ、セメント組成物の流動性を高めてセメント組成物を減水させることにより、硬化物の強度や耐久性等を向上させる作用を有することになる。このような減水剤は、従来のナフタレン系等の減水剤に比べて高い減水性能を発揮するため、高性能AE減水剤として多くの実績がある。

[0003]

ところで、土木・建築構造物の土台部分等では、高い強度や耐久性が必要であり、コンクリートの中でも高い性能を発揮する、いわゆる超高強度コンクリートが使用されている。このような超高強度コンクリート用の減水剤としては、コンクリート中の水の量を充分に少なくして高い性能が発揮されるように減水性能が高い超高強度用減水剤が用いられることになる。超高強度用減水剤には、例えば、メタクリル酸とメタクリル酸ポリエチレンオキシドエステルとの共重合体等が用いられているが、この超高強度用減水剤で超高強度コンクリートを製造すると、粘性が高いコンクリートとなるため、作業性を改善することができる超高強度用減水剤が求められている。

[0004]

Ž١

特開2000-191356号公報には、化合物Aとして特定のポリアミン系単量体と、化合物Bとして特定の不飽和カルボン酸系単量体と、化合物Cとして特定のポリアルキレングリコール系単量体とを、化合物A:化合物B:化合物C=10~40重量%:10~40重量%:50~80重量%の割合で共重合させた水溶性両性型共重合体を主成分とするセメント分散剤に関し、超高強度コンクリートのための分散剤として用いることができ、現場作業性に優れることが開示されている。

[0005]

しかしながら、この公報における全ての実施例においては、化合物A、化合物B 及び化合物Cを共重合して水溶性両性型共重合体を得ているが、高強度コンクリートを調整した場合、その粘性が高く、スコップワークが悪くて、ワーカビリティーに問題があった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、セメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとし、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすくすることができるポリカルボン酸系共重合体、それを含んでなるセメント添加剤及びセメント組成物を提供することにある。しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとすることができることから、超高強度コンクリートに好適に用いることができるポリカルボン酸系共重合体及びセメント添加剤を提供することを目的とするものである。

[0007]

 Λ

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、超高強度用減水剤に用いることができるポリカルボン酸系共重合体について鋭意研究を進めた結果、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)及び不飽和カルボン酸系単量体(B)を必須とする単量体成分を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体に着目し、このような共重合体が流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすいセメント組成物を提供することができ、超高強度コンクリート等に好適に用いることができることに想到した。また、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)がオキシアルキレン基を有してもよいことや、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体(C)も必須とする単量体成分を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体では、超高強度コンクリート等により好適に用いることができることも見いだし、本発明に到達したものである。

[0008]

すなわち本発明は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)及び不飽和カルボン酸系単量体(B)を含む単量体成分を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体である。

[0009]

また本発明は、カルシウム移送値が10~900mPa・sである及び/又はセメント動作係数が0.05~0.9であるセメント添加剤を用いたセメント組成物は、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすいセメント組成物を提供できることを見いだし、本発明に到達した。

すなわち本発明は、カルシウム移送値が10~900mPa・s及び/又はセメント動作係数が0.05~0.9であるセメント添加剤でもある。

[0010]

更に本発明は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)及び不飽和カルボン酸系単量体(B)を含む単量体成分を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体を含み、更に、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)がオキシアルキレン基を有してもよいことや、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体(C)も必須とする単量体を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体を含む、上記セメント添加剤を用いたセメント組成物は、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすいセメント組成物を提供できることを見いだし、本発明に到達した。

[0011]

本発明はまた、上記ポリカルボン酸系共重合体を含んでなるセメント添加剤でもある。

本発明はまた、少なくとも水、セメント、セメント添加剤を含んでなるセメント 組成物であって、上記セメント添加剤は、上記セメント添加剤を用いるセメント 組成物でもある。

以下に、本発明を詳述する。

[0012]

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)及び不飽和カルボン酸系単量体(B)を含む単量体成分を共重合してなる。これらの単量体はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明の好ましい形態としては、上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)が、オキシアルキレン基を有することである。これらの単量体の重量割合として

は、例えば、単量体(A)が1~99重量%、単量体(B)が99~1重量%であることが好ましい。これらの単量体の重量割合が上記範囲を外れると、後述するように各単量体により形成される繰り返し単位が有する機能を有効に発揮させることができなくなり、本発明の作用効果を充分に発現することができないこととなる。より好ましくは、単量体(A)が20~95重量%、単量体(B)が80~5重量%である。なお、上記単量体(A)及び(B)の重量割合は、単量体(A)及び(B)の重量割合は、単量体(A)及び(B)の重量の合計を100重量%とした場合の重量%である。

[0013]

本発明では、更に、上記単量体成分が、ポリアルキレングリコール鎖を有する不 飽和単量体(C)を含むことが好ましい。これにより、本発明の作用効果をより 発揮させることができる。この場合には、単量体(A)が1~98重量%、単量 体 (B) が 1 ~ 9 8 重量%、単量体 (C) が 1 ~ 9 8 重量%であることが好まし い。より好ましくは、単量体(A)が1~80重量%、単量体(B)が1~50 重量%、単量体(C)が30~98重量%であり、更に好ましくは、単量体(A)が1~50重量%、単量体(B)が1~40重量%、単量体(C)が30~9 8重量%である。特に好ましくは、単量体(A)が1~35重量%、単量体(B)が1~30重量%、単量体(C)が25~98重量%である。より特に好まし くは、単量体 (A) が1~20重量%、単量体 (B) が1~30重量%、単量体 (C) が25~95重量%である。なお、上記単量体(A)、(B)及び(C) の重量割合は、単量体(A)、(B)及び(C)の重量の合計を100重量%と した場合の重量%である。また、本発明では、後述するように、上記単量体以外 のその他の単量体を用いることもできるが、その他の単量体を用いる場合には、 単量体(A)、(B)及び(C)の合計が単量体成分中において主成分となるよ うにすることが好ましい。

[0014]

本発明のポリカルボン酸系共重合体では、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A)により形成される繰り返し単位が不飽和カルボン酸系単量体 (B)やポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体 (C)により形成される繰り返し単位が有する機能と相まってセメント組成物等の減水性や作業性を優れたものと

する機能を発揮することになり、不飽和カルボン酸系単量体(B)により形成さ れる繰り返し単位がポリカルボン酸系共重合体をセメント粒子に吸着させる機能 を発揮することになり、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体(C)により形成される繰り返し単位がオキシアルキレン基の親水性と立体反発とに よりセメント組成物等の分散性を向上させる機能を発揮することになると考えら れる。また、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)により形成される繰り 返し単位は、1分子中に多くの窒素原子を有するものであり、更に分岐構造を有 する単量体単位でもあり、これに起因して上記機能を効果的に発揮することにな ると考えられる。これらの機能を発揮することにより、セメント組成物等の減水 性や作業性を優れたものとし、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやす いセメント組成物を提供することができる。しかも、その硬化物の強度や耐久性 を優れたものとすることができることになる。従って、本発明のポリカルボン酸 系共重合体を含むセメント添加剤が普通強度コンクリート、高強度コンクリート だけでなく、超高強度コンクリートに好適に用いることができる超高強度用減水 剤等として好適に用いられることになる。なお、超高強度コンクリートとは、セ メント組成物の分野で一般的にそのように称されているもの、すなわち従来のコ ンクリートに比べて水の含有量を少なくしてもその硬化物が従来と同等又はより 高い強度となるようなコンクリートを意味し、例えば、水/セメント比が25重 量%以下、更に20重量%以下、特に18重量%以下、特に14重量%程度であ っても通常の使用に支障をきたすことのない作業性を有するコンクリートとなり 、その硬化物が60N/mm²以上、更に80N/mm²以上、より更に100 N/mm^2 以上、特に120 N/mm^2 以上の圧縮強度を示すことになるもので ある。

[0015]

先ず、本発明のポリカルボン酸系共重合体を形成することになる単量体成分を構成する単量体について以下に説明する。

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)は、重合性不飽和基を有するポリアルキレンイミンであれば特に限定されず、例えば、ポリアルキレンイミンに、該ポリアルキレンイミンが有するアミノ基やイミノ基と反応する官能基をもつ

不飽和化合物を反応させて得ることができる。また、本発明では、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)が、オキシアルキレン基を有することが好ましいが、このようなポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)は、不飽和基とオキシアルキレン基とを有するポリアルキレンイミンであれば特に限定されず、例えば、ポリアルキレンイミンが有するアミノ基やイミノ基の窒素原子にアルキレンオキシドを付加した化合物に、該化合物が有する水酸基やアミノ基、イミノ基と反応する官能基をもつ不飽和化合物を反応させて得ることができる。なお、アルキレンオキシドが付加するアミノ基やイミノ基の窒素原子は、活性水素原子をもつものである。

[0016]

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)を得る場合、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物に不飽 れ基を導入する方法としては、例えば、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物が有する水酸基を(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸アルキルエステル等の不飽和化合物でエステル交換して不飽和基を導入する方法、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物が有するアミノ基を(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸アルキルエステル等の不飽和化合物でアミド化して不飽和基を導入する方法、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物が有する水酸基を(メタ)アクリル酸グリシジルや(メタ)アリルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物を反応させて不飽和基を導入する方法等が挙げられるが、本発明では特に限定されるものではない。

[0017]

上記ポリアルキレンイミンとしては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン、1,2-ブチレンイミン、2,3-ブチレンイミン、1,1-ジメチルエチレンイミン等の炭素数2~8アルキレンイミンの1種又は2種以上を常法により重合して得られる、これらのアルキレンイミンの単独重合体や共重合体が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。このようなポリアルキレンイミンによりポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)のポリアルキレンイミン鎖が形成されることになるが、該ポリアルキレンイミン鎖は、直

鎖状の構造、分枝状の構造、三次元状に架橋された構造のいずれであってもよい。更に、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等であってもよい。このようなポリアルキレンイミンでは、通常、構造中に第3級アミノ基の他、活性水素原子をもつ第1級アミノ基や第2級アミノ基(イミノ基)を有することになる。

[0018]

上記不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸;(メタ)アクリル酸無水物、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物;(メタ)アクリル酸クロライド等の不飽和カルボン酸ハロゲン化物;炭素数1~30の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、炭素数1~30のマレイン酸モノエステル、炭素数1~30のマレイン酸ジエステル等の不飽和カルボン酸エステル;(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アリルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0019]

上記ポリアルキレンイミンに付加させるアルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1ーブテンオキシド、2ーブテンオキシド、トリメチルエチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラメチルエチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、オクチレンオキシド等の炭素数2~8のアルキレンオキシドの他、ジペンタンエチレンオキシド、ジヘキサンエチレンオキシド等の脂肪族エポキシド;トリメチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オクチレンオキシド等の脂環エポキシド;スチレンオキシド、1・1ージフェニルエチレンオキシド等の芳香族エポキシド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0020]

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)を 得る反応式の一例として、開始剤とエチレンイミンによりポリエチレンイミンを 合成した後、ポリエチレンイミンが有する活性水素原子をもつ窒素原子にエチレ ンオキシドを付加してポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物とし、次いで、メタクリル酸によりエステル交換反応を行う反応式を下記に示す。また、ポリエチレンイミンを合成した後、ポリエチレンイミンが有する活性水素原子をもつ 窒素原子にエチレンオキシドを付加してポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物とし、次いで、メタクリル酸グリシジルを反応させる方法もある。

[0021]

【化1】

[0022]

上記反応式中、R^aは、開始剤を表し、EOは、エチレンオキシドを表し、-(EO) n-Hは、ポリエチレンイミンにおいて活性水素原子をもつ窒素原子にエチレンオキシドn個が付加していることを表し、MAAは、メタクリル酸を表す。なお、化学式中の「・・・」の記号は、重合鎖が同様に続いていくことを表し

ている。

[0023]

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)やオキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)では、ポリアルキレンイミン鎖を有するが、このようなポリアルキレンイミン鎖は、エチレンイミンを主体として形成されるものであることが好ましい。この場合、「主体」とは、ポリアルキレンイミン鎖が2種以上のアルキレンイミンにより形成されるときに、全アルキレンイミンのモル数において、大半を占めるものであることを意味する。本発明においては、ポリアルキレンイミン鎖を形成するアルキレンイミンにおいて、大半を占めるものがエチレンイミンであることにより、ポリカルボン酸系共重合体の親水性が向上して作用効果が充分に発揮されるので、上記作用効果が充分に発揮される程度に、ポリアルキレンイミン鎖を形成するアルキレンイミンとしてエチレンイミンを用いることをもって、上記にいう「大半を占める」こととなるので、上記「主体」となりうることとなる。

[0024]

上記ポリアルキレンイミン鎖を形成するアルキレンイミンにおいて、上記「大半を占める」ことを全アルキレンイミン100モル%中のエチレンイミンのモル%で表すとき、例えば、50~100モル%が好ましい。50モル%未満であると、ポリアルキレンイミン鎖の親水性が低下するおそれがある。より好ましくは、60~100モル%であり、更に好ましくは、70~100モル%であり、特に好ましくは、80~100モル%であり、最も好ましくは、90~100モル%である。

[0025]

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)やオキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)ではまた、ポリアルキレンイミン鎖1つあたりのアルキレンイミンの平均重合数としては、例えば、2~300であることが好ましい。2未満であると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)の機能が充分に発揮されないおそれがあり、300を超えると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)の重合性が低下するおそれがある。より好ましく

は、 $2\sim200$ であり、更に好ましくは、 $2\sim100$ 、より更に好ましくは、 $2\sim75$ であり、特に好ましくは、 $3\sim75$ であり、最も好ましくは、 $3\sim50$ である。この場合、ジエチレントリアミンの平均重合数は2、トリエチレンテトラミンの平均重合数は3となる。

[0026]

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)では、オキシアルキレン基が1つにより形成される基又はオキシアルキレン基が2つ以上付加して形成される基を有することになる。オキシアルキレン基が2つ以上付加して形成される基では、1種又は2種以上のオキシアルキレン基により形成されることになり、2種以上のオキシアルキレン基により形成される場合には、2種以上のオキシアルキレン基がランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの付加形態であってもよい。なお、上記オキシアルキレン基により形成される基が1分子内に複数存在する場合には、これらは、同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0027]

上記オキシアルキレン基により形成される基は、オキシエチレン基を主体とする ものであることが好ましい。この場合、「主体」とは、上述したのと同様に、オ キシエチレン基が単量体中に2種以上存在するときに、全オキシアルキレン基の 存在数において、大半を占めるものであることを意味する。これにより、ポリカ ルボン酸系共重合体の親水性が向上して作用効果が充分に発揮されることになる

[0028]

上記オキシアルキレン基において、上記「大半を占める」ことを全オキシアルキレン基オキシアルキレン100 モル%中のオキシエチレン基のモル%で表すとき、例えば、 $50\sim100$ モル%が好ましい。50 モル%未満であると、オキシアルキレン基から形成される基の親水性が低下するおそれがある。より好ましくは、 $60\sim100$ モル%であり、更に好ましくは、 $70\sim100$ モル%であり、特に好ましくは、 $80\sim100$ モル%であり、最も好ましくは、 $90\sim100$ モル%である。

[0029]

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)で は更に、オキシアルキレン基の平均付加モル数としては、例えば、〇~3〇〇と することが好ましい。300を超えると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A)の重合性が低下するおそれがある。より好ましくは、0.3~270であ り、更に好ましくは、0.5~250であり、特に好ましくは、1~220であ り、最も好ましくは、2~200である。ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数がこのような範囲を外れる と、セメント組成物等の流動性を優れたものとするポリカルボン酸系共重合体の 作用効果が充分に発揮されないおそれがある。なお、上記平均付加モル数とは、 ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)が有するオキシアルキレン基により 形成される基1モル中において付加している当該オキシアルキレン基のモル数の 平均値、又は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)を形成することにな るポリアルキレンイミンが有する活性水素原子をもつ窒素原子1モルに対して付 加している当該オキシアルキレン基のモル数の平均値を意味する。また、上記平 均付加モル数が○であるポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)は、オキシ アルキレン基を有しないものとなる。

[0030]

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) やオキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) の重量平均分子量としては、例えば、 $10000\sim500000$ であることが好ましい。より好ましくは、 $3000\sim30000$ 、更に好ましくは、 $8000\sim200000$ 、より更に好ましくは、 $10000\sim100000$ 、特に好ましくは、 $15000\sim80000$ である

[0031]

本発明における不飽和カルボン酸系単量体(B)は、重合性不飽和基とカルボアニオンを形成しうる基とを有する単量体であれば特に限定されず、例えば、不飽和モノカルボン酸系単量体や不飽和ジカルボン酸系単量体等が挙げられる。

上記不飽和モノカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基とカルボアニオ

ンを形成しうる基とを1つずつ有する単量体であれば特に限定されず、例えば、 下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[0032]

【化2】

$$CH_2 = C - R$$
 $COOM$
 (1)

[0033]

上記一般式(1)中、Rは、水素原子又はメチル基を表す。Mは、水素原子、金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表す。

上記一般式(1)のMにおける金属原子としては特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子等の一価の金属原子;カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の二価の金属原子;アルミニウム、鉄等の三価の金属原子等が挙げられる。また、有機アミン基としては特に限定されず、例えば、エタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルカノールアミン基や、トリエチルアミン基等が挙げられる。更に、アンモニウム基であってもよい。このような不飽和モノカルボン酸系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等;これらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等が挙げられる。これらの中でも、セメント分散性能の向上の面から、メタクリル酸;その一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を用いることが好ましく、不飽和カルボン酸系単量体(B)として好適である。

[003.4]

上記不飽和ジカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基を1つとカルボアニオンを形成しうる基を2つとを有する単量体であれば特に限定されず、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸等や、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩等、又は、それらの無水物が挙げられる。

上記不飽和カルボン酸系単量体(B)としては、これらの他にも、不飽和ジカル

ボン酸系単量体と炭素数 1~22個のアルコールとのハーフエステル、不飽和ジカルボン酸類と炭素数 1~22のアミンとのハーフアミド、不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 2~4のグリコールとのハーフエステル、マレアミン酸と炭素数 2~4のグリコールとのハーフアミド等が挙げられる。

[0035]

本発明におけるポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体(C)は、重合性不飽和基とポリアルキレングリコール鎖とを有する単量体であれば特に限定されず、例えば、ポリアルキレングリコールエステル系単量体や不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物等が挙げられる。

上記ポリアルキレングリコールエステル系単量体としては、不飽和基とポリアルキレングリコール鎖とがエステル結合を介して結合された構造を有する単量体であれば特に限定されず、例えば、不飽和カルボン酸ポリアルキレングリコールエステル系化合物が挙げられ、中でも、(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステルが好適である。

[0036]

上記不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、不飽和基を有するアルコールにポリアルキレングリコール鎖が付加した構造を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、ビニルアルコールアルキレンオキシド付加物、(メタ)アリルアルコールアルキレンオキシド付加物、3ーブテンー1ーオールアルキレンオキシド付加物、イソプレンアルコール(3ーメチルー3ーブテンー1ーオール)アルキレンオキシド付加物等が挙げられる。このような不飽和アルコールポリアルキレンガリコール付加物としては、例えば、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

[0037]

【化3】

$$\begin{array}{ccc}
R^1 & R^2 \\
| & | \\
C = C \\
| & | \\
R^3 & X - O - (R^xO)_m - R^4
\end{array}$$
(2)

[0038]

上記一般式 (2) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^4 は、水素原子又は炭素数 $1\sim 20$ の炭化水素基を表す。 R^X は、同一又は異なって、炭素数 $2\sim 18$ のアルキレン基を表す。 mは、 R^X Oで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、 $1\sim 300$ の数である。 Xは、炭素数 $1\sim 5$ の二価のアルキレン基又はビニル基の場合、 Xに結合している炭素原子、酸素原子同士が直接結合していることを表す。

[0039]

上記一般式(2)における $-(R^{X}O)$ -で表されるオキシアルキレン基が同一の不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物に 2 種以上存在する場合には、 $-(R^{X}O)$ -で表されるオキシアルキレン基がランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの付加形態であってもよい。

[0040]

上記-(R^XO)-で表されるオキシアルキレン基は、炭素数2~18のアルキレンオキシド付加物であるが、このようなアルキレンオキシド付加物の構造は、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド等のアルキレンオキシドの1種又は2種以上により形成される構造である。このようなアルキレンオキシド付加物の中でも、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド付加物であることが好ましい。

[0041]

オキシエチレン基の平均付加モル数としては、2以上であることが好ましい。 m が2未満であったり、オキシエチレン基の平均付加モル数が2未満であったりすると、セメント粒子等を分散させるために充分な親水性、立体障害が得られないおそれがあるため、優れた流動性を得ることができないおそれがある。 m の範囲としては、好ましくは、3~280、より好ましくは、5~250、更に好ましくは、10~250であり、特に好ましくは、20~150である。また、オキシエチレン基の平均付加モル数としては、好ましくは、3~280、より好ましくは、10~250であり、更に好ましくは、20~150である。なお、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。

[0042]

上記R 4 は、炭素数が20を超えると、ポリカルボン酸系共重合体の疎水性が強くなりすぎるために、良好な分散性を得ることができないことになる。R 4 の好ましい形態としては、分散性の点から、炭素数1~20の炭化水素基又は水素である。より好ましくは、炭素数1~10、更に好ましくは、炭素数1~3、特に好ましくは、炭素数1~2の炭化水素基である。また、優れた材料分離防止性能の発現や、セメント組成物中に連行される空気量を適度なものとするためには、炭素数5~20の炭化水素基とすることが好ましい。より好ましくは、炭素数5~10の炭化水素基である。炭化水素基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

[0043]

上記不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、上述した物であれば特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ (2 ーメチルー2 ープロペニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2 ーブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (3 ーメチルー3 ーブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (3 ーメチルー2 ーブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (3 ーメチルー2 ーブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (3 ーメチルー2 ーブテニル) エーテル、

レングリコールモノ (2-メチル-2-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリ コールモノ (1, 1-ジメチル-2-プロペニル) エーテル、ポリエチレンポリ プロピレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、メトキシポ リエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、エトキシポ リエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、1-プロポ キシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル- 3 - ブテニル)エーテル、シク ロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エ ーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ(3-メチルー3-ブ テニル) エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3ーメチル 3-ブテニル) エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3 ーメチルー3-ブテニル)エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコ ールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、フェノキシポリエチレングリ コールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ナフトキシポリエチレング リコールモノ (3-メチルー3-ブテニル) エーテル、メトキシポリエチレング リコールモノアリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノアリルエー テル、フェノキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、メトキシポリエ チレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル、エトキシポリ エチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル、フェノキシ ポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル等が挙げ られる。

[0044]

上記(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、下記一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。

[0045]

【化4】

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_2 = \text{C} - \text{R}^5 \\
\text{COO(R}^{\text{x}} \text{O)}_{\text{p}} \text{R}^6
\end{array} (3)$$

[0046]

上記一般式(3)中、 R^5 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^X は、同一又は 異なって、炭素数 $2\sim1$ 8のアルキレン基を表す。 R^6 は、水素原子又は炭素数 $1\sim3$ 0の炭化水素基を表す。Pは、 R^X 0で表されるオキシアルキレン基の平 均付加モル数を表し、 $2\sim3$ 00の数である。

上記一般式(3)における $-(R^{X}O)$ -で表されるオキシアルキレン基、 $R^{X}O$ ので表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であるpとしては、一般式(2)と同様である。また、(メタ)アクリル酸とのエステル結合部分にエチレンオキシド部分が付加していることが(メタ)アクリル酸とのエステル化の生産性の向上の点から好ましい。

[0047]

上記R X Oで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であるpは、2~300の数である。pが300を超えると、単量体の重合性が低下することになる。pの好ましい範囲としては、2以上であり、また、- (R X O) p - の中で、オキシエチレン基の平均付加モル数としては、2以上であることが好ましい。pが2未満であったり、オキシエチレン基の平均付加モル数が2未満であったりすると、セメント粒子等を分散させるために充分な親水性、立体障害が得られないおそれがあるため、優れた流動性を得ることができないおそれがある。pの範囲としては、好ましくは3~280、より好ましくは5~250、更に好ましくは10~200、特に好ましくは20~150である。また、オキシエチレン基の平均付加モル数としては、好ましくは5~250より好ましくは、10~200であり、更に好ましくは、20~150である。なお、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。

[0048]

上記 R^6 は、炭素数が30を超えると、ポリカルボン酸系共重合体の疎水性が強くなりすぎるために、良好な分散性を得ることができないことになる。 R^6 の好ましい形態としては、分散性の点から、炭素数 $1\sim20$ の炭化水素基又は水素である。より好ましくは、炭素数 $1\sim10$ 、更に好ましくは、炭素数 $1\sim3$ 、特に好ましくは、炭素数 $1\sim2$ の炭化水素基である。また、優れた材料分離防止性能の発現や、セメント組成物中に連行される空気量を適度なものとするためには、

炭素数 5~20の炭化水素基とすることが好ましい。より好ましくは、炭素数 5~10の炭化水素基である。炭化水素基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

[0049]

上記(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステルとしては、上述したものであれば特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、1ープロパノール、2ープロパノール、1ーブタノール、2ーブタノール、1ーペンタノール、2ーペンタノール、3ーペンタノール、1ーヘキサノール、2ーヘキサノール、3ーヘキサノール、2ーエチルー1ーヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数1~30の脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素数3~30の脂環族アルコール類、(メタ)アリルアルコール、3ーブテンー1ーオール、3ーメチルー3ーブテンー1ーオール等の炭素数3~30の不飽和アルコール類のいずれかに、炭素数2~18のアルキレンオキシド基を1~300モル付加したアルコキシポリアルキレングリコール類と、(メタ)アクリル酸とのエステル化物が挙げられる。

[0050]

上記エステル化物としては、例えば、以下に示す(アルコキシ)ポリエチレング リコール(ポリ)(炭素数2~4のアルキレングリコール)(メタ)アクリル酸 エステル類等が挙げられる。

メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール モノ (メタ) アクリレート、メトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノ (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール モノ (メタ) アクリレート、エトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノ (メタ) アクリレート、エトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノ (メタ) アクリレート、エ

トキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノ (メタ) アクリレート、プロポキシポリエチレングリコール モノ (メタ) アクリレート、プロポキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (メタ) アクリレート、プロポキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (メタ) アクリレート、プロポキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (メタ) アクリレート。

[0051]

ブトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ブトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール モノ (メタ) アクリレート、ブトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノ (メタ) アクリレート、ブトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノ (メタ) アクリレート、ペントキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ペントキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ペントキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブラレングリコール (ポリングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ヘキソキシ (ポリエチレングリコール (ポリングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノ (メタ) アクリレート。

[0052]

ヘプトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘプトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール モノ (メタ) アクリレート、ヘプトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ヘプトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール

シポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、オクトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、オクトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、オクトキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ノナノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ノナノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ノナノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール

[0053]

デカノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、デカナノキシ(ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレ ート、デカノキシ(ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール)モノ (メタ)アクリレート、デカノキシ(ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレ ングリコール(ポリ)ブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ウンデ カノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ウンデカナノキシ **{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリ** レート、ウンデカノキシ(ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール **}モノ(メタ)アクリレート、ウンデカノキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレー** ト、ドデカノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ドデカナ ノキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ) アクリレート、ドデカノキシ (ポリエチレングリコール(ポリ) ブチレングリコ ール》モノ(メタ)アクリレート、ドデカノキシ(ポリエチレングリコール(ポ リ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレ ート。

[0054]

トリデカノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリデカナ

ノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、トリデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (オリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (オリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブラピレングリコール (ポリ) ブラレングリコール (ポリ) ブラレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (ポリ) ブラレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブラレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) プラレングリコール (ポリングリコール (ポリングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ペンタデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリングリコール (ポリングリコール (ポリングリコール) ボーングリコール (ポリングリコール (ポリングリコール (ポリングリコール (ポリングリコール (ポリングリコール (ポリングリコール (ポリングリコール) モノ (メタ) アクリレート。ペンタデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プラレングリコール (ポリングリコール) モノ (メタ) アクリレート。

[0055]

ヘキサデカノキシボリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサデカナノキシ (ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ヘキサデカノキシ (ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ヘキサデカノキシ (ポリエチレングリコール)ボリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールをノ(メタ)アクリレート、ヘプタデカノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘプタデカナノキシ(ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ヘプタデカノキシ(ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールがリコール(メタ)アクリレート、オクタデカノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、オクタデカナノキシ(ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(

ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、オクタデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート。

[0056]

ノナデカノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノナデカナ **ノキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)** アクリレート、ノナデカノキシ(ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリ コール} モノ(メタ) アクリレート、ノナデカノキシ(ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール) モノ(メタ)アク リレート、シクロペントキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート 、シクロペントキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール) モノ(メタ)アクリレート、シクロペントキシ(ポリエチレングリコール(ポリ) ブチレングリコール モノ (メタ) アクリレート、シクロペントキシ (ポリエ チレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ(メタ)アクリレート、シクロヘキソキシポリエチレングリコールモノ(メ タ) アクリレート、シクロヘキソキシ (ポリエチレングリコール(ポリ) プロピ レングリコール}モノ(メタ)アクリレート、シクロヘキソキシ {ポリエチレン グリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、シクロへ キソキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチ レングリコール モノ (メタ) アクリレート。

[0057]

上記(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステルとしては、上記一般式(2)で表される化合物の他にも、例えば、フェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシ(ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール》モノ(メタ)アクリレート、フェノキシ(ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール》モノ(メタ)アクリレート、フェノキシ(ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール》モノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルオキシ(ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルオキシ(ポ

リエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (メタ) アクリレート、 (メタ) アリルオキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (メタ) アクリレート、 (メタ) アリルオキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0058]

上記ポリアルキレングリコールエステル系単量体としては、(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステルの他にも、(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノマレイン酸エステル、(アルコキシ)ポリアルキレングリコールジマレイン酸エステル等が挙げられる。このような単量体としては、例えば、以下のもの等が挙げられる。

[0059]

炭素数1~22個のアルコールや炭素数1~22のアミンに炭素数2~4のオキシアルキレンを1~300モル付加させたアルキルポリアルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸系単量体とのハーフエステル、ジエステル;上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数2~4のグリコールの平均付加モル数2~300のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル;トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート等の(ポリングリコールジマレート類;トリエチレングリコールジマレート類等。

[0060]

本発明のポリカルボン酸系共重合体を形成する単量体成分は、更に、必要に応じて、上記単量体(A)、(B)及び(C)以外のその他の単量体(D)を含んでもよい。その他の単量体(D)としては特に限定されず、例えば、以下のもの等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0061]

スチレン、ブロモスチレン、クロロスチレン、メチルスチレン等のスチレン類; 1,3 ーブタジエン、イソプレン、イソブチレン等のジエン類; (メタ)アクリル酸メチル、 (メタ)アクリル酸エチル、 (メタ)アクリル酸ブチル、 (メタ)アクリル酸ペンチル、 (メタ)アクリル酸ヘキシル、 (メタ)アクリル酸デシル、 (メタ)アクリル酸ラウリル等の (メタ)アクリル酸エステル類;ヘキセン、ヘプテン、デセン等のαーオレフィン類;メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類;酢酸ビニル等のビニルエステル類;酢酸アリル等のアリルエステル類等。

[0062]

上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 1~22個のアルコールとのジエステル、上記不飽和ジカルボン酸類と炭素数 1~22のアミンとのジアミド、上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 2~4のグリコールとのジエステル。

[0063]

ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等の二官能(メタ)アクリレート類;ビニルスルホネート、(メタ)アリルスルホネート、2ー(メタ)アクリロキシエチルスルホネート、3ー(メタ)アクリロキシプロピルスルホネート、3ー(メタ)アクリロキシー2ーヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3ー(メタ)アクリロキシー2ーヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3ー(メタ)アクリロキシー2ーヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4ー(メタ)アクリロキシブチルスルホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2ーメチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩。

[0064]

(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアルキルアミド、Nーメチロール(メタ) アクリルアミド、N, Nージメチル(メタ) アクリルアミド等の不飽和ア ミド類; アリルアルコール等のアリル類; ジメチルアミノエチル(メタ) アクリ レート等の不飽和アミノ化合物類;メトキシポリエチレングリコールモノビニル エーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレン グリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ) アリルエーテル等のビニルエーテル又はアリルエーテル類。

[0065]

ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチルエチル(メタ)アクリレート、メトキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート化合物類。

[0066]

次に、本発明における単量体成分の共重合方法について以下に説明する。

上記共重合方法としては、例えば、単量体成分と重合開始剤とを用いて、溶液重合や塊状重合等の公知の重合方法により行うことができる。重合開始剤としては、公知のものを使用することができ特に限定されず、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩;過酸化水素;アゾビスー2メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物;ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のパーオキシド等が挙げられる。また、促進剤として、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸等の還元剤;エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシン等のアミン化合物等を併用することもできる。これらの重合開始剤や促進剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0067]

上記共重合方法においては、連鎖移動剤も必要に応じて使用することができる。 このような連鎖移動剤としては、公知のものを使用でき特に限定されず、例えば、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン、ヘキサデカ ンチオール、デカンチオール、四塩化炭素、四臭化炭素、αーメチルスチレンダイマー、ターピノーレン、αーテルピネン、γーテルピネン、ジペンテン、2ーアミノプロパン-1-オール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068]

上記共重合方法は、回分式でも連続式でも行うことができる。また、共重合の際、必要に応じて使用される溶媒としては、公知のものを使用でき特に限定されず、例えば、水;メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類;ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、nーヘプタン等の芳香族又は脂肪族炭化水素類;酢酸エチル等のエステル類;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、単量体成分及び得られるポリカルボン酸系共重合体の溶解性の点から、水及び炭素数1~4の低級アルコールからなる群より選択される1種又は2種以上の溶媒を用いることが好ましい。

[0069]

上記共重合方法において、単量体成分や重合開始剤等の反応容器への添加方法としては特に限定されず、例えば、反応容器に単量体成分の全てを仕込み、重合開始剤を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法;反応容器に単量体成分の一部を仕込み、重合開始剤と残りの単量体成分を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法、反応容器に重合溶媒を仕込み、単量体と重合開始剤の全量を添加する方法等が挙げられる。このような方法の中でも、得られる共重合体の分子量分布を狭く(シャープに)することができ、セメント組成物等の流動性を高める作用であるセメント分散性を向上することができることから、重合開始剤と単量体を反応容器に逐次滴下する方法で共重合を行うことが好ましい

[0070]

上記共重合方法において、共重合温度等の共重合条件としては、用いられる共重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められ特に限定されず、例 えば、共重合温度としては、通常 0 ~ 1 5 0 ℃であることが好ましい。より好ま しくは、 $40\sim120$ ℃であり、更に好ましくは、 $50\sim100$ ℃であり、特に好ましくは、 $60\sim85$ ℃である。

上記共重合方法により得られる共重合体は、そのままでもセメント混和剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いてもよい。アルカリ性物質としては特に限定されず、例えば、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩;アンモニア;有機アミン等を用いることが好ましい。

[0071]

上記共重合方法では、上記不飽和カルボン酸系単量体(B)の中和率を0~60mo1%として単量体成分の共重合を行うことが好ましい。不飽和カルボン酸系単量体(B)の中和率は、不飽和カルボン酸系単量体(B)の全モル数を100mo1%としたときに、塩を形成している不飽和カルボン酸系単量体(B)のmo1%で表されることになる。不飽和カルボン酸系単量体(B)の中和率が60mo1%を超えると、共重合工程における重合率が上がらず、得られる共重合体の分子量が低下したり、製造効率が低下したりするおそれがある。より好ましくは、0~50mo1%であり、更に好ましくは、0~40mo1%、更に好ましくは、0~30mo1%であり、特に好ましくは、0~20mo1%であり、最も好ましくは、0~10mo1%である。

[0072]

上記不飽和カルボン酸系単量体(B)の中和率を0~60mo1%として共重合を行う方法としては、例えば、全て酸型である不飽和カルボン酸系単量体(B)、すなわち全ての不飽和カルボン酸系単量体(B)において上記一般式(1)におけるMが水素原子であるものを中和せずに共重合に付することにより行う方法や、不飽和カルボン酸系単量体(B)をアルカリ性物質を用いてナトリウム塩やアンモニウム塩等の塩の形態に中和するときに中和率を0~60mo1%としたものを共重合に付することにより行う方法等が挙げられる。

[0073]

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、上述したように単量体成分を共重合してなるが、このような共重合体の分子量としては特に限定されず、例えば、ゲルパ

ーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という)によるポリエチレングリコール換算での重量平均分子量(Mw)としては、例えば、500~50000であることが好ましい。500未満であると、ポリカルボン酸系共重合体の減水性能が低下するおそれがあり、50000を超えると、ポリカルボン酸系共重合体の減水性能、スランプロス防止能が低下するおそれがある。より好ましくは、5000~30000であり、最も好ましくは8000~100000の範囲である。なお、本明細書中、共重合体の重量平均分子量は、下記GPC測定条件により測定される値である。

[0074]

本発明の共重合体を含めて、セメント添加剤の分析を行う場合、①全く処理を行 わずに分析を行う方法②残存モノマー等の低分子量物、消泡剤等の非水溶性物質 を除去した後に分析を行う方法がある。ポリマーの精製方法としては特に限定さ れるものではないが、例えば下記に示す方法がある。

[0075]

ポリマーの精製条件

ポリマーの精製条件1

- 1. NaOH30重量%aq. を用いて完全中和 (pH11~12) する。
- セメント添加剤(ポリマー水溶液)をエバポレーターで濃縮後、50℃の真空乾燥器で乾固させる。
- 3. 得られたものを、溶剤(ジエチルエーテル、石油エーテル等)で、ソックス レイ抽出し、可溶分と不溶分に分離する。
- 4. 不溶分を約40~50重量%の溶液にし透析又は限外濾過で残存モノマー等の低分子量成分を取り除く。GPCの残存モノマーの分子量により分画分子量は使分ける。(1000、3500、8000)

[0076]

ポリマーの精製条件2

セメント添加剤を限外濾過膜Mw6000で限外濾過する。

限外濾過膜出口圧力と限外濾過膜入口圧力が 0.01MPa以上になるようにポリマー溶液の循環速度を調整する。

濾液濃度: 0. 1~10重量%に調整

終点:NMR、液体クロマトグラフィー等で残存モノマーが除去できたことを確認する。

限外濾過装置

フナコシ: FILTRATION SYSTEM PS-24001

ペンシル型モジュール(旭化成工業社製)

型式: A I P-0013

材質: 中空糸膜:ポリアクリロニトリル (PAN)

ハウジング:ポリスルフォン

接着剤:エポキシ樹脂

仕様: 膜内径 (mm): 0.8 mm

使用膜本数(本):100本

有効膜面積 (cm²):170

公称分画分子量:6000

使用条件:最高使用圧力(kPa):100

使用可能温度(℃):50

使用可能 p H範囲: 2~10

モジュール寸法 (mm):20 φ×130L

[0077]

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、上述したように単量体を共重合してなるが、このような共重合体又はセメント添加剤の固形分に対してのTCAV(総カルボン酸酸価)としては特に限定されず、例えば、3~900mgKOH/gであることが好ましい。3mgKOH/g未満であると、ポリカルボン酸系共重合体のセメントへの吸着が遅くなり、減水性能の発現に時間を要したり、減水性能が低下するおそれがあり、900mgKOH/gを超えると、ポリカルボン酸系共重合体のセメントへの吸着が速くなりすぎるため、セメント粒子が凝集し減水性能、スランプロス防止能が低下するおそれがある。より好ましくは5~500mgKOH/g、更に好ましくは10~400mgKOH/g、より更に好ましくは15~300mgKOH/g、特に好ましくは20~200mgKOH/g

、最も好ましくは25~150mgKOH/gの範囲である。なお、本明細書中、TCAVは、下記TCAV(総カルボン酸酸価)測定条件により測定される値である。

[0078]

また本発明のポリカルボン酸系共重合体のNMR-PEG量としては特に限定されず、例えば、10~99重量%であることが好ましい。10重量%未満であると、セメント粒子を分散させるための分散基量が少ないためセメント粒子の凝集が起こり、減水性能、取扱いの容易性が低下するおそれがあり、99重量%を超えると、ポリカルボン酸系共重合体のセメントへの吸着が遅くなり、減水性能の発現に時間を要したり、減水性能が低下するおそれがある。より好ましくは50~98重量%、更に好ましくは60~97重量%、より更に好ましくは65~95重量%、特に好ましくは70~93重量%、最も好ましくは70~93重量%の範囲である。なお、本明細書中、NMR-PEG量は、下記NMR-PEG量の測定方法により測定される値である。

[0079]

また本発明のポリカルボン酸系共重合体の窒素含有量としては特に限定されず、例えば、0.001~20.0重量%であることが好ましい。0.001重量%未満であると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体の重量%が小さくなり、これを用いたいセメント組成物は取扱いにくいものになるおそれがあり、20重量%を超えると、ポリカルボン酸系共重合体中のアミン量が増大するため、共重合体中のカルボニル基と強く相互作用し、減水性能が低下するおそれがある。より好ましくは0.01~15.0重量%、更に好ましくは0.05~10.0重量%、より更に好ましくは0.01~8.0重量%、特に好ましくは0.5~5.0重量%、最も好ましくは1.0~3.0重量%の範囲である。

[0080]

本発明におけるGPC分子量測定条件、 ¹ H-NMR (400MHz、200MHz) 測定条件、 ¹³ C-NMR測定条件、 IR測定条件、 熱分解GC-MAS S測定条件、 固形分の測定条件、 NMR-PEG量の測定条件を以下に示す。

[0081]

GPC分子量測定条件

使用カラム:東ソー社製TSKguardcolumn SWXL+TSKge 1 G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL

溶離液:水100999g、アセトニトリル6001gの混合溶媒に酢酸ナトリウム三水和物115.6gを溶かし、更に30%水酸化ナトリウム水溶液でpH6.0に調整した溶離液を用いる。

溶離液流速: O. 8 m L / s e c

カラム温度:35℃

標準物質:ポリエチレングリコール、重量平均分子量(Mw)272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470。

検出器:日本Waters社製 示差屈折検出器

解析ソフト:日本Waters社製 MILLENNIUM Ver. 2.18 【0082】

<¹H-NMR測定条件(400MHz)>

機種: varian社製 Unity plus (400MHz)

プローブ:4核オートスウィッチャブルプローブ

観測核:水素核(共鳴周波数400.0)

測定条件:90度パルス 22.5μsec (45度パルスを照射)

待ち時間 3.0 s e c

積算回数 16回

[0083]

<¹H-NMR測定条件(200MHz)>

機種:varian社製 geminin2000 (200MHz)

プローブ: CHスウィチャブルプローブ

観測核:水素核(共鳴周波数 199.9)

測定条件: 9 0 度パルス 1 0 μ s e c (4 5 度パルスを照射)

待ち時間 1.25秒

積算回数 16回

[0084]

< 13 C-NMR測定条件>

機種:varian社製 Unity plus (400MHz)

プローブ:4核オートスウィッチャブルプローブ

観測核:炭素核(共鳴周波数 100.6)

測定条件:90度パルス 15.1μsec(90度パルスの1/3を照射)

¹ Hパルス出力 38dB

待ち時間

0.939sec

積算回数 25000回

[0085]

<IR測定条件>

機種:BIO-RAD社製 FT-IR

測定方法:ゲルマニウム板薄膜形成法

5%の共重合体水溶液をゲルマニウム板に1滴(約0.03mL)落とす。

真空乾燥機(デシケーターに減圧ポンプを接続してもよい)で水分を除去する(

25℃、0.001MPa以下、10分以上)。

[008.6]

<TCAV(総カルボン酸酸価)測定条件>

機種:平沼産業社製 自動滴定装置 COM-550

- 0.1mol/L 水酸化ナトリウム 和光純薬工業社製 容量分析用試薬 n(ファクター)
- 0.1mol/L 塩酸 和光純薬工業社製 容量分析用試薬

溶媒:イオン交換水/アセトニトリル=50/50容積%

- ①100mLのビーカーにセメント添加剤を有姿で1g(固形分換算で0.2~
- O. 5 g) 精秤する(W g) (小数点以下 4 桁まで)。
- ②溶媒50mLで希釈する。
- ③上記塩酸水溶液5mLを添加しpHが3以下(好ましくは2.5以下)になっ ているのを確認後、上記水酸化ナトリウム水溶液で電位差滴定を行う。
- ④第1変曲点から第2変曲点までに必要な水酸化ナトリウム量(V mL)を求

める。

fn:0.1mol/L 水酸化のファクター

NV(重量%):セメント添加剤の固形分濃度

 $TCAV = (V \times 0. 1 \times f n \times 56. 11) / (W \times NV)$ mgKOH/g [0087]

<熱分解GC-MASS測定条件>

熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析

機種:日立製作所社製 N-5000 四重極型

カラム: GLscience社製 DB-1 (0.25mm×30m×0.25μm)

Curie Point Pyrolyzer測定法 590℃

昇温プログラム:50℃ (Hold5min) - (5℃/min) - 150℃-(10℃/min) - 250℃ (Hold5min)

[0088]

<固形分の測定条件>

アルミカップにセメント添加剤を約0.5 g精秤する。窒素気流下130℃の乾燥機で1時間加熱後、アルミカップを取り出し、デシケーターの中で10分間冷却し、重量を測定する。はかり取ったセメント添加剤の重量と加熱後に残った重量から固形分を計算する。

[0089]

<NMR-PEG量の測定方法>

 1 H-NMR (200MHz) で観測される3.3~4.2 p p m ピーク (メトキシポリエチレングリコールメタクリレートの $^-$ OCH $_2$ CH $_2$ -と同じ位置に現われるピーク) の重量%を求める。

測定の概要:ポリマーと内部標準物質(トリオキサン)の重量比・NMR積分比からポリマーに含まれる3.3~4.2ppmピークの重量%を検量線を用いて求める。

ポリマーの調整:透析等で残存モノマーを除去し、減圧乾燥機で水分が0.1重量%以下になるまで乾固させる。NMRで4.9~5.2ppmに他のピークが

現われないように精製する。

トリオキサン:和光純薬工業社製 1級 水分が0.05重量%以下に調整する

水分測定方法:カールフィッシャー法

検量線物質:ポリマーA又はメトキシポリエチレングリコールメタクリレート 全重量中の $-OCH_{2}CH_{2}-$ の重量比を求めておく。

上記ポリマーA: 「新中村化学社製、M-90G/メタクリル酸ナトリウム=70/30重量%、Mw20000~30000」。開始剤、連鎖移動剤、残存モノマー、原料純度等を正確に求め、全重量中の-OCH₂CH₂-の重量比率を求めておく。

重量: 0.1 mgまで精秤する。

[0090]

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、セメント混和剤の成分として好適に用いることができるものである。セメント混和剤は、セメント組成物等に混和することができる剤、すなわちセメント添加剤等を含んでなる剤を意味する。本発明のポリカルボン酸系共重合体を主成分として含むセメント混和剤は、本発明の好ましい実施形態の一つである。

[0091]

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、セメント混和剤を構成するセメント添加 剤の主成分として好適に用いることができるものである。本発明のポリカルボン 酸系共重合体を含んでなるセメント添加剤もまた本発明の1つである。

[0092]

カルシウム移送値が10~900mPa・s及び/又はセメント動作係数が0.05~0.9であるセメント添加剤は、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすいセメント組成物を提供できるものであり、このようなセメント添加剤もまた本発明の1つである。

[0093]

本明細書中におけるカルシウム移送値、セメント動作係数の測定方法については下記で説明する。

<セメント動作係数の測定方法>

試薬・機器条件

普通ポルトランドセメント (JIS R 5210):太平洋セメント社製

消泡剤:オキシアルキレン系消泡剤 ノニルオキシポリプロピレングリコールポリエチレングリコール (プロピレンオキサイドの平均付加モル数20個、エチレ

ンオキサイドの平均付加モル数3個)

セメント添加剤の固形分換算の添加量に対して0.5重量%使用

セメント強さ試験用標準砂: JIS R 5201

モルタルミキサー: ホバート社製 N-50 容量5L

回転1:自転139rpm、公転61rpm

回転2:自転285rpm、公転125rpm

スパチュラ:ステンレス製 図1参照

テラオカ社製ニューデスカップ (300mL)):図2参照

ヘリパス回転粘度計:BROOKFIELD DV-II/スピンドルA91/1 0回転

セメント添加剤の添加量:すべて固形分換算の添加量。

[0094]

空気量測定方法:500mLのメスシリンダーにモルタルを約450mL入れ、体積と重量を測定する。用いたセメント、砂、イオン交換水の密度から空気量を計算する。

[0095]

測定方法

25 ℃に調温された、普通ポルトランドセメント1080 g、セメント強さ試験用標準砂1350 g をモルタルミキサーに入れ、回転1 で10 秒間攪拌した後、所定量のセメント添加剤と消泡剤を添加したイオン交換水270 g(25 ℃)を追加し、回転1 で更に3 分間攪拌し、引き続き回転2 で2 分間攪拌し、混合物 C を得る。

[0096]

混合物Cすべてをプラスチック製の円筒容器(容量1.2 L、下部直径90 mm

、上部直径110mm、高さ140mm)に入れ、混練終了してから1分20秒後にスパチュラを用いて5秒間で右に5回、左に5回練り返す。ステンレス板に置いたミニスランプコーン(上部内径50mm、下部内径100mm、高さ150mmの中空容器)に3分の一の混合物Cを詰めて、らせんをえがくように25回ガラス棒で突く。更に3分の一も同様に詰めて詰めた分だけガラス棒で25回らせんを描くように突く。同様に残り3分の一も詰める。混練開始からトータル10分後になる時間に、このミニスランプコーンを垂直に持ち上げ、ステンレス板に広がった混合物Cの「最大長さ」と「それに垂直方向長さ」について測定し、この2つの値の平均値をフロー値(mm)とする。

[0097]

普通ポルトランドセメントに対するセメント添加剤の添加量(固形分換算)を変化させ、空気量が2.0~4.0容積%でフロー値を200~205mmにするために必要なセメント添加剤の添加量を求める(このときの添加量を標準添加量と規定する)。空気量が2.0~4.0容積%の範囲をはずれた場合、消泡剤量を0.5重量%から変化させて、フロー値、空気量が両方とも規定の範囲になる消泡剤とセメント添加剤の添加量を求める。

[0098]

次に、25℃に調温された普通ポルトランドセメント600gをモルタルミキサーに入れ、回転1で10秒間攪拌した後、先ほど求めた標準添加量のセメント添加剤と消泡剤を添加したイオン交換水150g(25℃)を加え、50秒間混練した後混練を一旦停止し、モルタルミキサー壁に付着したセメントペーストの掻き落としを30秒間行う。そして回転1で更に3分40秒間混練し、混合物Dを得る。

[0099]

混合物Dすべてをテラオカ社製ニューデスカップ(300mL)に入れ、スパチュラを用いて60秒間で右に30回、左に30回攪拌し、セメントペーストを均一に分散させる。

ヘリパス回転粘度計 (スピンドルの位置を175mLの目盛りの位置に調整=底から3.8cm) にて、混合物Dの機械練りを開始してからトータル10分後に

なる時間に粘度測定を開始する。粘度測定開始から1分後の粘度を粘度μ (d) とする。

[0100]

(セメント添加剤と消泡剤を抜き) 混合物Dと同様の手法で、普通ポルトランドセメント600gとイオン交換水240gを、モルタルミキサーに入れ攪拌し、混合物Eを得る。上記混合物Dと同様に粘度を測定し、1分後の粘度μ(e)を得る。

粘度 μ (d)/粘度 μ (e)をセメント動作係数とする。

[0101]

<カルシウム移送値の測定方法>

試薬・機器条件

炭酸カルシウム:日本紛化工業社製 SS#80

水酸化カルシウム:和光純薬工業社製

豊浦硅砂:豊浦硅石鉱業社製

モルタルミキサー:ホバート社製 N-50 容量5L

回転1:自転139rpm、公転61rpm

回転2:自転285rpm、公転125rpm

スパチュラ:ステンレス性 図1参照

テラオカ社製 PACK-ACE (600mL)

ホモミキサー: 1000rpm 図3参照

B型粘度計:回転数6rpm、ローターNo. 2、ローターをセットしてから3 0秒後に回転開始。

セメント添加剤の添加量: すべて固形分換算の添加量。

[0102]

測定方法

25 ℃に調温された、炭酸カルシウム300 g、水酸化カルシウム0.3 g、豊浦硅砂250 gをモルタルミキサーに入れ回転1 で30 秒間攪拌した後、所定量のセメント添加剤を添加したイオン交換水75 g(25 ℃)を追加し、回転2 で更に5 分間攪拌し、混合物A を得る。

[0103]

混合物Aすべてをプラスチック製の円筒容器(容量1.2L、下部直径90mm 、上部直径110mm、高さ140mm)に入れ、イオン交換水添加から30分 後と58分後にスパチュラを用いて30秒間で右に15回、左に15回攪拌する

[0104]

ステンレス板に置いた直径55mm、高さ50mmの中空円筒の容器に混合物Aを詰め、イオン交換水添加から1時間後にこの円筒容器を垂直に持ち上げ、ステンレス板に広がった混合物の「最大長さ」と「それに垂直方向長さ」について測定し、この2つの値の平均値をフロー値(mm)とする。

[0105]

炭酸カルシウムに対するセメント添加剤の添加量(固形分換算)を変化させ、フロー値を160mmにするために必要なセメント添加剤の添加量を求める(この添加量をカルシウム標準添加量と規定する)。

[0106]

続いて、25℃に調温された炭酸カルシウム300gとカルシウム標準添加量のセメント添加剤を添加したイオン交換水75g(25℃)を、テラオカ社製 P ACK-ACE(600mL)(上部直径87mm下部直径80mm高さ120mmのプラスチック製円筒容器)に入れ、ステンレス棒(幅9mm厚み2mm)を使って3分間で右に90回、左に90回攪拌し、更に9分間ホモミキサーで攪拌し、混合物Bを得る。

[0107]

混合物Bを100mLスクリュー管(直径35mm・高さ100mmのガラス容器)に移す直前まで恒温水槽で25℃に調温し、100mLスクリュー管に移す直前にステンレス棒(幅9mm厚み2mm)を使って3分間で右に180回、左に180回攪拌し、沈降している炭酸カルシウムを充分に分散させる。混合物Bを100mLスクリュー管の高さ80mmのところまで入れ、ホモミキサーで攪拌開始から60分後にB型粘度計で混合物Bの粘度を測定し、回転開始から180秒後の指示値をカルシウム移送値とする。

[0108]

上記セメント添加剤では、カルシウム移送値が10~900mPa・s及び/又はセメント動作係数が0.05~0.9である。

上記セメント動作係数が0.9を超えるセメント添加剤を使用したセメント組成物は、作業性が悪く、取扱いにくくなる。またセメント動作係数が0.05より低いセメント添加剤を使用したセメント組成物は、セメントペーストと骨材(砂・石)が分離し易く、ブリージング水が多く、取り扱いにくくなる。好ましくは0.05~0.89である。

[0109]

上記カルシウム移送値が900mPa・sを超えるセメント添加剤を使用したセメント組成物は、セメント組成物の粘性が高くなり、取扱いにくくなる。またカルシウム移送値が10mPa・sより低いセメント添加剤を使用したセメント組成物は、セメント組成物の粘性が低く、セメントペーストと骨材(砂・石)が分離し易く、ブリージング水が多く、取り扱いにくくなる。好ましくは10~850mPa・s、より好ましくは10~800mPa・s、更に好ましく10~750mPa・s、特に好ましくは50~700mPa・s、最も好ましくは10~650mPa・sである。

[0110]

上記カルシウム移送値が10~900mPa・s及び/又はセメント動作係数が0.05~0.9であるセメント添加剤の好ましい形態の1つは、上述したポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)及び不飽和カルボン酸系単量体(B)を含む単量体成分を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体を含んでなるものである。この場合も、ポリカルボン酸系共重合体の好ましい形態は、上述したのと同様である。すなわち上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)は、オキシアルキレン基を有することが好ましく、更に、上記単量体成分は、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体(C)を含むことが好ましい。

[0111]

本発明のセメント添加剤について以下に説明する。

上記セメント添加剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメン

ト組成物に加えて用いることができる。

上記セメント組成物としては特に限定されず、例えば、セメント、水、細骨材、 粗骨材等を含む通常用いられるものが挙げられる。また、フライアッシュ、高炉 スラグ、シリカヒューム、液状シリカヒューム、石灰石等の微粉体を添加したも のであってもよい。このような、少なくとも水、セメント、セメント添加剤を含 んでなるセメント組成物であって、上記セメント添加剤は、上記セメント添加剤 を用いるセメント組成物もまた本発明の1つである。

[0112]

上記セメントとしては特に限定されず、例えば、普通、早強、超早強、中庸熱、白色等のポルトランドセメント;アルミナセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカヒュームセメント、ハイフローセメント等の混合ポルトランドセメント等が挙げられる。上記セメントのコンクリート1 m³ 当たりの配合量及び単位水量としては特に限定されず、例えば、高耐久性・高強度のコンクリートを製造するためには、単位水量80~185 kg/m³、水/セメント比=10~70%とすることが好ましい。より好ましくは、単位水量100~175 kg/m³、水/セメント比=10~65%である。

[0113]

上記セメント添加剤のセメント組成物への添加方法及び添加量としては特に限定されず、例えば、添加量としては、本発明のポリカルボン酸系共重合体がセメント重量の全量100重量%に対して、0.01~10重量%となるようにすることが好ましい。0.01重量%未満であると、性能的に不充分となるおそれがあり、10重量%を超えると、経済性が劣ることとなる。なお、上記重量%は、固形分換算の値である。

[0114]

上記セメント添加剤は、通常用いられるセメント分散剤と併用することができる 。上記セメント分散剤としては特に限定されず、例えば、以下のもの等が挙げら れる。

リグニンスルホン酸塩;ポリオール誘導体;ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物;メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物;ポリスチレンスルホン酸塩;特開

平1-113419号公報に記載の如くアミノアリールスルホン酸-フェノール ーホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系;特開平7-267705号 公報に記載の如く(a)成分として、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)ア クリル酸エステル系化合物と(メタ)アクリル酸系化合物との共重合体及び/又 はその塩と、(b)成分として、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリル エーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び/若しくはその加水分解物 、並びに/又は、その塩と、 (c) 成分として、ポリアルキレングリコールモノ (メタ)アリルエーテル系化合物と、ポリアルキレングリコール系化合物のマレ イン酸エステルとの共重合体及び/又はその塩とを含むセメント分散剤;特許第 2508113号明細書に記載の如くA成分として、(メタ)アクリル酸のポリ アルキレングリコールエステルと(メタ)アクリル酸(塩)との共重合体、B成 分として、特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、 C成分として、特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤;特開昭62-2 16950号公報に記載の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル若しくはポリエチレン(プロピレン)グリコールモノ(メ タ)アリルエーテル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、並びに、(メタ)アク リル酸(塩)からなる共重合体。

[0115]

特開平1-226757号公報に記載の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、及び、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体;特公平5-36377号公報に記載の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)若しくはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)、並びに、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体;特開平4-149056号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテルとマレイン酸(塩)との共重合体;特開平5-170501号公報に記載の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)、アルカンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、及

び、分子中にアミド基を有する α , β - 不飽和単量体からなる共重合体;特開平 6-191918 号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸(塩)、並びに、(メタ)アリルスルホン酸(塩)若しくはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)からなる共重合体;特開平 5-43288 号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、若しくは、その加水分解物、又は、その塩;特公昭 58-38380 号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、若しくは、その塩、又は、そのエステル。

[011.6]

特公昭59-18338号公報に記載の如くポリアルキレングリコールモノ(メ タ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリル酸系単量体、及び、これら の単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体;特開昭62-119147号 公報に記載の如くスルホン酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル及び必要に よりこれと共重合可能な単量体からなる共重合体、又は、その塩;特開平6-2 71347号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリル エーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端にアルケニル基を有するポリオ キシアルキレン誘導体とのエステル化反応物;特開平6-298555号公報に 記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレ イン酸との共重合体と、末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体との エステル化反応物;特開昭62-68806号公報に記載の如く3-メチル-3 ブテンー1-オール等の特定の不飽和アルコールにエチレンオキシド等を付加し たアルケニルエーテル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体、及び、これらの単 量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、又は、その塩等のポリカルボン酸 (塩)。これらセメント分散剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよ ٧١.

. [0117]

上記セメント分散剤を併用する場合には、使用するセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的に決められないが、上記セメント添加剤と上記セメント分散剤との配合重量の割合は、5~95:95~5であることが好ましい。より好ましくは、10~90:90~10である。

また、上記セメント添加剤は、他のセメント添加剤と組み合わせて用いることもできる。上記他のセメント添加剤としては特に限定されず、例えば、以下に示す様な他の公知のセメント添加剤(材)等が挙げられる。

[0118]

(1) 水溶性高分子物質:ポリアクリル酸(ナトリウム)、ポリメタクリル酸(ナトリウム)、ポリマレイン酸(ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物;ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー;メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類;酵母グルカンやキサンタンガム、 $\beta-1$, 3グルカン類(直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等)等の微生物醗酵によって製造される多糖類;ポリアクリルアミド;ポリビニルアルコール;デンプン;デンプンリン酸エステル;アルギン酸ナトリウム;ゼラチン;分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

[0119]

- (2) 高分子エマルジョン: (メタ) アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。
- (3)遅延剤:グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸並びにその塩;グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ

糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類;ソルビトール等の糖アルコール;珪弗化マグネシウム;リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類;アミノカルボン酸とその塩;アルカリ可溶タンパク質;フミン酸;タンニン酸;フェノール;グリセリン等の多価アルコール;アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1ーヒドロキシエチリデンー1,1ージホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

[0120]

- (4) 早強剤・促進剤:塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、 臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩;塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物;硫酸塩;水酸化カリウム;水酸化ナトリウム;炭酸塩;チオ硫酸塩;ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩;アルカノールアミン;アルミナセメント;カルシウムアルミネートシリケート等。
 - (5) 鉱油系消泡剤: 燈油、流動パラフィン等。
 - (6)油脂系消泡剤:動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。
 - (7) 脂肪酸系消泡剤:オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。
- (8) 脂肪酸エステル系消泡剤:グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

[0121]

(9) オキシアルキレン系消泡剤: (ポリ) オキシエチレン(ポリ) オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類; ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、
炭素数12~14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物
等の(ポリ) オキシアルキルエーテル類; ポリオキシプロピレンフェニルエーテ

ル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の(ポリ)オキシアルキレン (アルキル) アリールエーテル類; 2, 4, 7, 9ーテトラメチルー5ーデシンー4, 7ージオール、2, 5ージメチルー3ーヘキシンー2, 5ージオール、3ーメチルー1ーブチンー3ーオール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類; ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸エステル類; ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類; ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の(ポリ)オキシアルキレンアルキル(アリール)エーテル硫酸エステル塩類; (ポリ) オキシアルキレンアリルリン酸エステル類; ポリオキシエチレンステアリルリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類; ポリオキシエチレンラウリルアミン等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミン類; ポリオキシアルキレンアミド等。

[0122]

- (10) アルコール系消泡剤: オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、 アセチレンアルコール、グリコール類等。
- (11) アミド系消泡剤:アクリレートポリアミン等。
- (12) リン酸エステル系消泡剤:リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。
- (13)金属石鹸系消泡剤:アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート 等。
- (14)シリコーン系消泡剤:ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン(ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン)、フルオロシリコーン油等。

[0123]

(15) A E 剤: 樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、A B S (アルキルベンゼンスルホン酸)

、LAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸)、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、α-オレフィンスルホネート等。

[0124]

(16) その他界面活性剤:オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6~30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6~30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6~30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6~30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6~30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6~30個の炭素原子を有するアルギルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6~30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類;アルキル基又はアルコキシル基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類;各種アニオン性界面活性剤;アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤;各種ノニオン性界面活性剤;各種両性界面活性剤等。

[0125]

- (17)防水剤:脂肪酸(塩)、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン 、アスファルト、ワックス等。
- (18) 防錆剤:亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。
- (19) ひび割れ低減剤:ポリオキシアルキルエーテル類;2-メチル-2,4 -ペンタンジオール等のアルカンジオール類等。
- (20) 膨張材:エトリンガイト系、石炭系等。

[0126]

その他の公知のセメント添加剤(材)としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離

低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、 着色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカ ーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石膏等を挙げるこ とができる。これら公知のセメント添加剤(材)は単独で用いてもよく、2種以 上を併用してもよい。

[0127]

上記セメント添加剤は、上述した公知のセメント分散剤やセメント添加剤(材) の他に、セメント組成物の分散性、抑泡制等を向上させるものと併用させてもよ い。

上記セメント添加剤や上記セメント分散剤をセメント組成物に加える方法として は特に限定されず、例えば、これらのセメント添加剤やセメント分散剤を混合し てセメント混和剤とし、セメント組成物への混入を容易として行うことが好まし い。

[0128]

上記セメント混和剤を加えたセメント組成物は、流動性及び流動保持性が優れることから、減水性と作業性が優れたものとなり、しかも、その硬化物の強度や耐久性が優れたものとなる。従って、本発明のポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤は、超高強度コンクリートに好適に用いることができ、超高強度用減水剤として充分な作用効果を発揮することができることとなる。

[0129]

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例の みに限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、%は、重量%を意味す るものとする。

[0130]

実施例1

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応 装置にポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物 (Mw600のポリエチレン イミンの活性水素にエチレンオキシドを平均付加モル数3で付加した化合物)5 00部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で20℃以下に冷却した。反応系内を20℃以下に保ち、グリシジルメタクリレート44.3 部を1時間で添加した。添加終了後、20℃以下で1時間攪拌を続け、ポリエチレンイミン/エチレンオキシド付加物単量体(ポリエチレンイミンEO付加物マクロマー)を得た。

[0131]

実施例2

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置にポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物(Mw600のポリエチレンイミンの活性水素にエチレンオキシドを平均付加モル数3で付加した化合物)500部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で20℃以下に冷却した。反応系内を20℃以下に保ちつつメタクリル酸無水物51.2部を1時間で添加した。添加終了後、20℃以下で1時間攪拌を続け、ポリエチレンイミン/エチレンオキシド付加物単量体(ポリエチレンイミンEO付加物マクロマー)を得た。

[0132]

実施例3

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水984.3部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25)625.5部、メタクリル酸166.0部、実施例1で合成したポリエチレンイミンEO付加物マクロマー208.5部、水250.0部及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸15.7部を混合したモノマー水溶液並びに10.4%過硫酸アンモニウム水溶液200.0部を2時間で滴下した。滴下終了後、更に10.4%過硫酸アンモニウム水溶液50.0部を0.5時間で滴下した。その後、2時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量17400のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

[0133]

実施例4

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水117.2 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25)69.5 部、メタクリル酸25.2 部、実施例1で合成したポリエチレンイミンEO付加物マクロマー25.3 部、水30.0 部及び連鎖移動剤として3ーメルカプトプロピオン酸2.8 部を混合したモノマー水溶液並びに10.4%過硫酸アンモニウム水溶液24.0 部を2時間で滴下した。滴下終了後、更に10.4%過硫酸アンモニウム水溶液6.0 部を0.5時間で滴下した。その後、2時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量14000のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

[0134]

実施例5

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水1458.2部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23)581.7部、アクリル酸149.5部、水203.0部及び連鎖移動剤として3−メルカプトプロピオン酸20.2部を混合したモノマー水溶液、実施例1で合成したポリエチレンイミンEO付加物マクロマー198.8部及び水198.8部を混合した水溶液、並びに、15%過硫酸ナトリウム水溶液248.0部を2時間で滴下した。滴下終了後、更に15%過硫酸ナトリウム水溶液62.0部を0.5時間で滴下した。その後、2時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量11300のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

[0135]

実施例 6

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応 装置に水1455.3部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲 気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23)539部、アクリル酸189.2部、水202.9部及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸20.8gを混合したモノマー水溶液、実施例1で合成したポリエチレンイミンE〇付加物マクロマー201.9部及び水201.9部を混合した水溶液、並びに、15%過硫酸ナトリウム水溶液248部を2時間で滴下した。滴下終了後、更に15%過硫酸ナトリウム水溶液62部を0.5時間で滴下した。その後、2時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量11000のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

[0136]

実施例7

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水117.2 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25)69.5 部、メタクリル酸25.2 部、実施例2で合成したポリエチレンイミンEO付加物マクロマー25.3 部、水30部及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸2.8 部を混合したモノマー水溶液並びに10.4%過硫酸アンモニウム水溶液24.0 部を2時間で滴下した。滴下終了後、更に10.4%過硫酸アンモニウム水溶液6.0 部を0.5時間で滴下した。その後、2時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量12000のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

[013.7]

実施例8

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応容器に水984.3gを仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25)603.9g、メタクリル酸187.6g、実施例1で合成したポリエチレンイミンEO付加物マクロマー208.

5g、水250g及び3-メルカプトプロピオン酸18gを混合したモノマー水溶液並びに10.4%過硫酸アンモニウム水溶液200gを2時間で滴下した。 滴下終了後、更に10.4%過硫酸アンモニウム水溶液50gを30分かけて滴下した。その後、2時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量12300のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

[0138]

実施例9

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に、イオン交換水187.3g仕込み、窒素雰囲気下、反応系内を65℃に昇温した後、過酸化水素水の30%水溶液3.1gを添加した。そこへ、IPN-25の80%水溶液532.0g、Lーアスコルビン酸1.2g、1-オクタンチオール2.0gの混合液並びにアクリル酸71.6g、イオン交換水36.8gの混合液を3時間で滴下した。滴下終了後、引き続き65℃で1.5時間熟成して重合反応を完結させた。そして、この反応液を30%の水酸化ナトリウム水溶液でpH=7に調整して、重量平均分子量36300のポリカルボン酸系共重合体の水溶液を得た。

[0139]

比較例1

温度計、攪拌機、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応容器に水99.7gを仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25)79g、メタクリル酸21g、水24.7g及び3一メルカプトプロピオン酸0.66gからなるモノマー水溶液を4時間、過硫酸アンモニウム1.2g及び水23.8gからなる開始剤水溶液を5時間かけて反応容器に滴下した。開始剤水溶液滴下終了後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。反応終了後、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量24000の共重合体を得た。

[0140]

モルタル調製方法

太平洋普通ポルトランドセメント(商品名、太平洋セメント社製)800g、豊浦硅砂400gをモルタルミキサー(商品名:N-50、テスコ社製)により低速回転で30秒間空練りした。次いで、実施例で製造したポリカルボン酸系共重合体又は比較例で製造した共重合体を配合した水180gを空練りしたセメントと砂との混合物に投入して、高速回転で5分間混練してモルタルを調製した。実施例のポリカルボン酸系共重合体及び比較例の共重合体は、セメント重量に対する固形分重量%が表1に示した値となるように配合した。なお、それぞれのモルタルの調製において、モルタルミキサーによる空練り及び混練条件は均一になるようにした。

[0141]

評価方法

(1) モルタル均一時間

モルタルミキサーによりポリカルボン酸系共重合体や共重合体を配合した水180gを空練りしたセメントと砂の混合物に投入して高速回転で5分間混練する際にモルタルが均一状態となった時間(秒)を、「目視により測定してモルタル均一時間とした。結果を表1に示した。

[0142]

(2) フロー値

調製したモルタルを注水後6分後に、ステンレス板上に置いた直径55mm、高さ50mmの中空円筒の容器に詰めた。次いで、この中空円筒の容器を垂直に持ち上げた後、ステンレス板上に広がったモルタルの直径を縦横2方向について測定し、この平均値をフロー値(mm)とした。フロー値は大きいほど流動性が高いことを示している。結果を表1に示した。

[0143]

(3) 貫入時間

調製したモルタルをJIS R 5201に規定されているセメントペースト容器に詰め、15分間、75分間静置した後、JIS R 5201に規定されている標準棒を装備したビカー針装置の標準棒の先端をセメントペースト容器に詰めたモルタルに接触させた状態から標準棒を落下させた。標準棒がセメントペー

スト容器の底に到達するまでの時間を貫入時間(秒)とした。貫入時間が大きいほどモルタルの粘性が高いことを示している。結果を表1に示した。

[0144]

【表1】

	ポリ	共重合体		
	実施例3	実施例7	実施例8	比較例1
添加量 (重量%/セメント)	0. 53	0. 53	0. 49	0. 32
フロー値 (mm)	190	186	196	192
15分後の モルタル貫入時間(秒)	0. 9	0. 91	0. 44	0. 95
75分後の モルタル貫入時間(秒)	1. 26	1.3	0. 59	1. 65

[0145]

ポリエチレンイミンEO付加物マクロマーを含まない比較例1の共重合体とポリエチレンイミンEO付加物マクロマーを含む実施例のポリカルボン酸系共重合体の15分後、75分後のモルタル貫入時間を比較すると、比較例1の共重合体では75分後の貫入時間が1.65秒であるのに対して、実施例のポリカルボン酸系共重合体では0.59~1.30秒と非常に貫入時間が短くなっており、比較例1の共重合体を用いて調製したモルタルよりもモルタルの粘性が低いことが分かる。ポリエチレンイミンEO付加物マクロマーを含むポリカルボン酸系共重合体にモルタルの粘性を低下させる効果があることがわかる。

[0146]

セメント動作係数測定

上記の<セメント動作係数の測定方法>に従い、標準添加量・粘度 μ・セメント 動作係数を求めた。

普通ポルトランドセメント Lot. Aを使用した。標準添加量の決定において、セメントに対する剤(共重合体)の添加量と、そのときのフロー値を表2に示し、これらの関係を図4に示した。また、標準添加量、フロー値、1分後の粘度及びセメント動作係数を表3に示した。

[0147]

【表2】

角	添加量 (重量%/セメント)	フロー値 (mm)
	0.30	158.5
実施例8の共重合体	0.315	202.0
·	0.33	229.0
	0.25	170.5
実施例9の共重合体	0.26	200.0
	0.30	307.5
	0.20	178.0
比較例1の共重合体	0.21	211.5
	0.22	236.0

[0148]

表2において、剤(セメント添加剤)の添加量は、すべてセメントに対する固形 分換算の添加量である。

[0149]

【表3】

	標準添加量 (重量%/セメント)	フロー値 (mm)	1分後の粘度 μ (d) (mPa·s)	セメント動作係数 (μ(d)/μ(e))
実施例8の共重合体	0.315	. 202	4160	0.722
実施例9の共重合体	0.260	200	2240	0.389
比較例1の共重合体	0.215	204	16300	2.830

[0150]

表 3 において、混合物 E の混練終了から 1 分後の粘度 μ (e) は、 5 7 6 0 m P a · s である。

[0151]

普通ポルトランドセメントとしてLot. Bを使用して標準添加量を決定した。 標準添加量の決定において、セメントに対する剤(共重合体)の添加量と、その ときのフロー値を表4に示し、これらの関係を図5に示した。また、標準添加量 、フロー値、1分後の粘度及びセメント動作係数を表5に示した。

[0152]

【表4】

剤	添加量 (重量%/セメント)	フロー値 (mm)
	0.31	198.5
実施例8の共重合体	0.32	208.0
	0.34	232.0
実施例9の共重合体	0.26	173.5
天旭7507天星日本	0.28	234.5
比較例1の共重合体	0.21	193.0
10級が10大型日本	0.22	228.5

[0153]

表4において、剤(セメント添加剤)の添加量は、すべてセメントに対する固形 分換算の添加量である。

[0154]

【表5】

	標準添加量 (重量%/セメント)	フロー値 (mm)	1分後の粘度 μ (d) (mPa-s)	セメント動作係数 (μ(d)/μ(e))
実施例8の共重合体	0.312	200	4960	0.886
実施例9の共重合体	0.269	200	1600	0.286
比較例1の共重合体	0.212	200	12000	2.140

[0155]

表 5 において、混合物 E の混練終了から 1 分後の粘度 μ (e) は、 5 6 0 0 m P a · s である

[0156]

2つのLotの普通ポルトランドセメントで比較したところ、ポリエチレンイミンE〇付加物マクロマーを含まない比較例1の共重合体とポリエチレンイミンE〇付加物マクロマーを含む実施例8の共重合体のセメント動作係数を比較すると、比較例1の共重合体では2.0以上であるのに対して、実施例8の共重合体で

は0.9以下と非常に低くなっている。また、実施例9の共重合体についてもセメント動作係数が0.3以下と非常に低くなっている。

[0157]

豊浦硅砂のスペックを以下に示す。

豊浦硅砂

標準網 フルイ 300ミクロン 残分 1%以下

標準網 フルイ 106ミクロン 残分 95%以上

単位容積重量 (kg/L) 1.50以上

粒度(標準フルイ残分:%)及び化学成分を、表6及び表7に示す。

[0158]

【表 6】

項目		単位容積			
A.P.	300 μ m	212µm	150 µ m	106µm	(kg/L)
69	0.1	50.0	95.7	99.5	1.52

[0159]

【表7】

化学成分

lg: loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
0.5	92.6	3.7	0.7	0.5	0.2

比重=約2.64

[0160]

カルシウム移送値

上記<カルシウム移送値の測定方法>に従い、カルシウム標準添加量・カルシウム移送値を求めた。標準添加量の決定において、セメントに対する剤(共重合体)の添加量と、そのときのフロー値を表8に示し、これらの関係を図6に示した。また、標準添加量及びカルシウム移送値を表9に示した。

[0161]

【表8】

剤	添加量 (重量%/セメント)	フロ値 (mm)
	0.16	97
実施例8の共重合体	0.17	122
关旭例600 共星音体	0.18	144
	0.19	163
比較例1の共重合体	0.14	127
	0.15	165
	0.16	182
	0.17	210

[0162]

表8において、剤(セメント添加剤)の添加量は、すべてセメントに対する固形 分換算の添加量である。

[0163]

【表9】

	カルシウム標準添加量 (重量%/セメント)	カルシウム移送値 (mPa·s)
実施例1の共重合体	0.188	625
比較例1の共重合体	0.150	1780

[0164]

結果

ポリエチレンイミンE〇付加物マクロマーを含まない比較例1の共重合体とポリエチレンイミンE〇付加物マクロマーを含む実施例8の共重合体のカルシウム移送値を比較すると、比較例1の共重合体では1780mPa・sであるのに対して、実施例8の共重合体では625mPa・sと非常に低くなっている。

[0165]

モルタルの粘性を示す「75分後のモルタル貫入時間」と、セメント添加剤の性能である「セメント動作係数」「カルシウム移送値」を比較した。

[0166]

【表10】

	75分後の モルタル貫入時間 (秒)	セメントLot. A セメント動作係数 (μ(d)/μ(e))	セメントLot. B セメント動作係数 (μ(d)/μ(e))	カルシウム移送値 (mPa·s)
実施例8の共量合体	0.59	0.722	0.886	625
実施例9の共重合体	_	0.389	0.286	_
比較例1の共重合体	1.65	2.830	2.140	1780

[0167]

ポリエチレンイミンEO付加物マクロマーを含まない比較例1の共重合体とポリエチレンイミンEO付加物マクロマーを含む実施例8の共重合体のセメント動作係数とカルシウム移送値を比較すると、比較例1の共重合体ではセメント動作係数が2.0以上、カルシウム移送値が1780mPa・sであるのに対して、実施例8の共重合体ではセメント動作係数が0.9以下、カルシウム移送値が625mPa・sと非常に低くなっている。セメント動作係数・カルシウム移送値が低いほど、生コンクリートの取り扱いやすさの指針となる75分後のモルタル貫入時間が短くなっており、取り扱いやすい生コンクリートを得ることができる。また実施例9の共重合体のセメント動作係数は0.4以上と非常に低く、取り扱いやすい生コンクリートを得ることができる。

[0168]

実施例8のポリマーの分析

測定条件は特に示さない限り、本明細書中記載の条件に従った。

未精製のポリマーのGPCチャート及びピーク結果を図7に、精製したポリマー (精製品)のGPCチャート及びピーク結果を図8に示す。未精製のポリマーの HーNMRチャートを図9に、精製品のHーNMRチャートを図10に示す。未精製のポリマーのC-NMRチャートを図11に、精製品のC-NMRチャートを図12に示す。未精製のポリマーのIRチャートを図13に、精製品のIRチャートを図14に示す。未精製のポリマーのTCAVの測定に使用した電位差滴 定曲線を図15に示す。精製品のNMR-PEGの測定に使用したH-NMRチャート図16に示す。

[0169]

<精製条件>

本明細書中記載のポリマーの精製条件2に従った。

< 元素分析>

未精製: H8. 5重量%、C50. 8重量%、N1. 1重量%

精製品: H8. 6重量%、C52. 3重量%、N1. 2重量%

ポリエチレンイミンEO付加物マクロマー由来のチッソが検出されている。

[0170]

<熱分解GC-MASS>

精製品:メタクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコール($n=2\sim4$)、1,4-ジオキサン、9-クラウン-3-エーテル、12-クラウン-4-エーテル、モルホリン、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、4-(2-アミノエチル)モルホリン等を検出。

精製品にモルホリン及びその誘導体が検出されているため、ポリアルキレンイミンにエチレンオキサイドが付加した官能基が存在しているが確認できることから、ポリエチレンイミンEO付加物マクロマーが共重合していることが確認できる。エトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコール(n=2~4)が検出されていることより、ポリエチレングリコールモノメタクリレートが共重合していることが確認できる。

[0171]

 $\langle GPC \rangle$

未精製:Mw12300、Mn7900、Mp9300

精製品:Mw15600、Mn8900、Mp13900

精製品には残存モノマーのピークが減少していることが確認できる。

[0172]

<H-NMR>

図9及び図10から、ポリエチレンイミンEO付加物マクロマー由来の-N-C H-のピークが確認できる。 [01.73]

 $\langle C-NMR \rangle$

図11及び図12から、ポリエチレンイミンEO付加物マクロマー由来の窒素原子のとなりの炭素原子に由来するピークが確認できる。アミド基由来のC=Oのピークは見られなかった。

[0174]

<IR>

IRの解析結果を表11に示す。アミド基由来のC=O伸縮振動は見られなかった。

[0175]

【表11】

吸車	又領域	什么 你把我
未精製	精製品	結合の振動
3371cm ⁻¹	3366cm ⁻¹	OH、NH伸縮振動
2870cm ⁻¹	2869cm ⁻¹	CH伸縮振動
1719cm ⁻¹	1718cm ⁻¹	C=O伸縮振動(エステル)
1568cm ⁻¹	1579cm ⁻¹	C=O伸縮振動(カルボン酸塩)
1454cm ⁻¹	1451cm ⁻¹	CH変角振動
1351cm ⁻¹	_	CH変角振動
1107cm ⁻¹	1110cm ⁻¹	C一O一C伸縮振動(エーテル)
1040cm ⁻¹	1040cm ⁻¹ 付近	NH変角振動

[0176]

<TCA \cdot V>

共重合体の固形分:38.5重量%、採取量:1.1256g

第1変曲点から第2変曲点までに必要な水酸化ナトリウム量:13.161mL

初期pH2.60、第1変曲点pH3.50、第2変曲点pH9.94

fn: 1. 003, TCAV: 65. 8

[0177]

< P E G - N M R >

精製品の採取重量:0.0441g

トリオキサンの採取重量:0.0455g

NMRの積分比率 トリオキサン/3.3~4.2ppmピーク:0.8781

重水: 1. 2413 g

検量線物質:上記明細書中のポリマーA使用

ポリマーA中の-OCH₂CH₂-の重量比率:55.180重量%

作成した検量線 [Y] = 0.851 [X] - 0.0031

[X]:NMRの積分比率

[Y]:重量比 トリオキサン/ポリマーA

 $(PEG-NMR量) = 0.0455 \times 0.5518 / 0.0441 / (0.851 \times 0.8781 - 0.0031) \times 100 = 76.5重量%$

[0178]

【発明の効果】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、上述の構成よりなるので、セメント混和 剤の成分として用いることにより、セメント組成物等の減水性や作業性を優れた ものとし、しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとすることができる ことから、セメントペースト、モルタル、コンクリート等、特に超高強度コンク リートに好適に適用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

セメント動作係数やカルシウム移送値の測定において用いるスパチュラ(ステン レス製)の概念図である。

【図2】

セメント動作係数やカルシウム移送値の測定において用いるテラオカ社製のニューデスカップ (300mL) の概念図である。

【図3】

カルシウム移送値の測定において用いるホモミキサーのスクリュウ (4 枚羽)の 概念図である。

【図4】

実施例において、セメント動作係数の測定方法に従い標準添加量を決定する際に 用いた、普通ポルトランドセメント Lot. Aを使用した場合の、セメントに 対する剤(共重合体)の添加量と、フロー値との関係を示すグラフである。

【図5】

実施例において、セメント動作係数の測定方法に従い標準添加量を決定する際に 用いた、普通ポルトランドセメント Lot. Bを使用した場合の、セメントに 対する剤(共重合体)の添加量と、フロー値との関係を示すグラフである。

【図6】

実施例において、カルシウム移送値の測定方法に従いカルシウム標準添加量を決定する際に用いた、セメントに対する剤(共重合体)の添加量と、フロー値との関係を示すグラフである。

【図7】

実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製せずに、GPCを測定した結果(未精製品のGPCチャートとピーク結果)である。

【図8】

実施例8で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製し、GPCを測定した結果 (精製品のGPCチャートとピーク結果)である。

【図9】

実施例8で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製せずに、H-NMRを測定 した結果(未精製品のH-NMRチャート)である。

【図10】

実施例8で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製し、H-NMRを測定した 結果(精製品のH-NMRチャート)である。

【図11】

実施例8で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製せずに、C-NMRを測定した結果(未精製品のC-NMRチャート)である。

【図12】

実施例8で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製し、C-NMRを測定した結果(精製品のC-NMRチャート)である。

【図13】

実施例8で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製せずに、IRを測定した結果(未精製品のIRチャート)である。

【図14】

実施例8で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製し、IRを測定した結果(精製品のIRチャート)である。

【図15】

実施例8で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製せずに、TCAV測定条件に従って電位差滴定を行った際の滴定曲線(未精製品の電位差滴定曲線)である

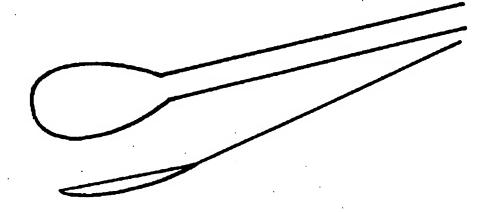
【図16】

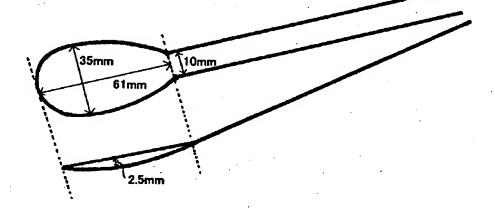
実施例8で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製し、NMR-PEG量の測定方法に従ってH-NMRを測定した際の、精製品のH-NMRのチャートである。

【書類名】

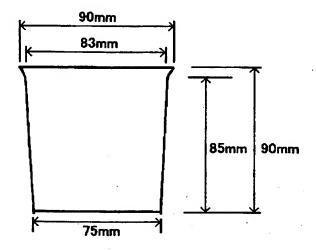
図面

【図1】

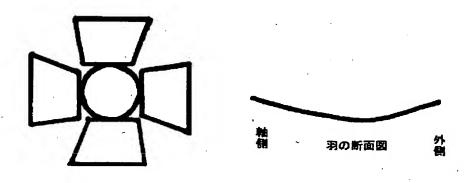


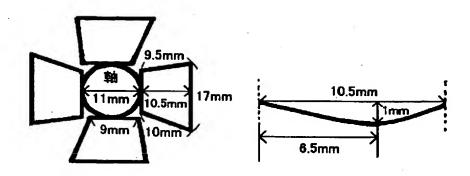


【図2】

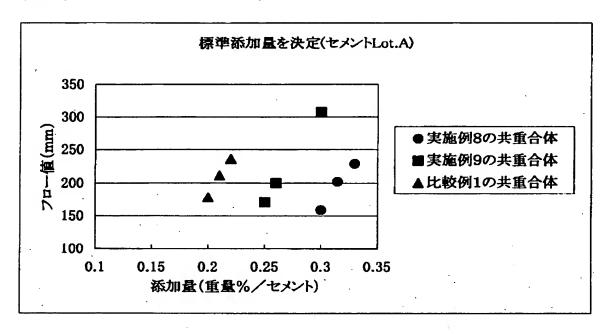


【図3】

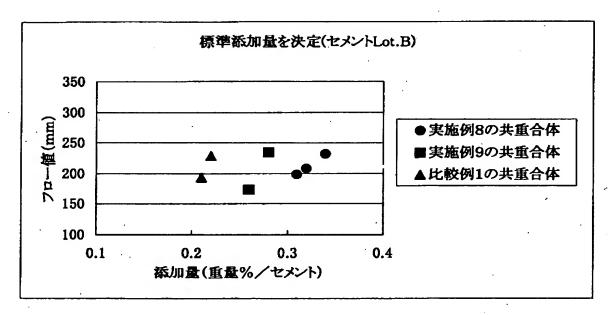




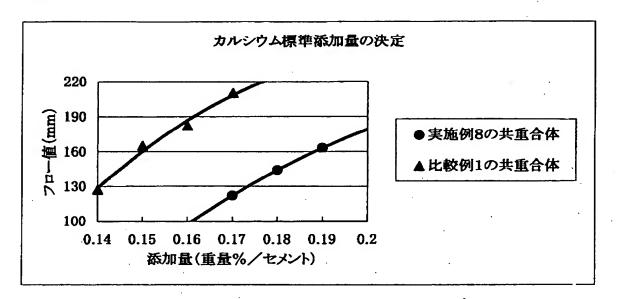
【図4】



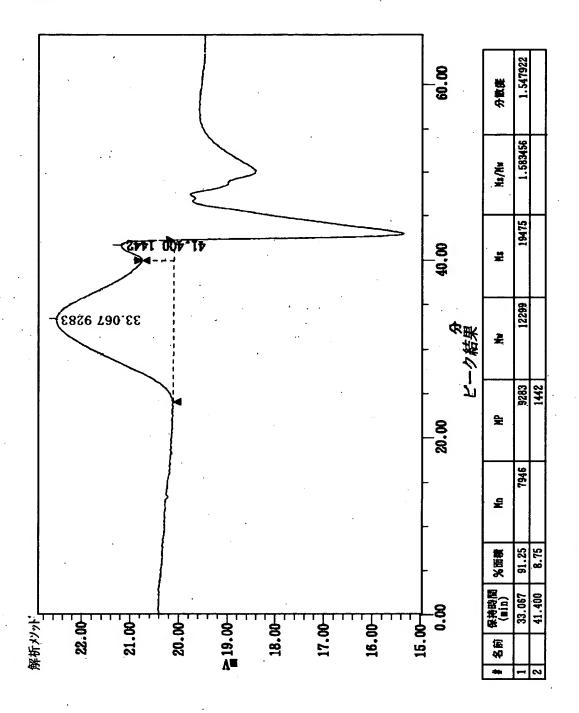
【図5】



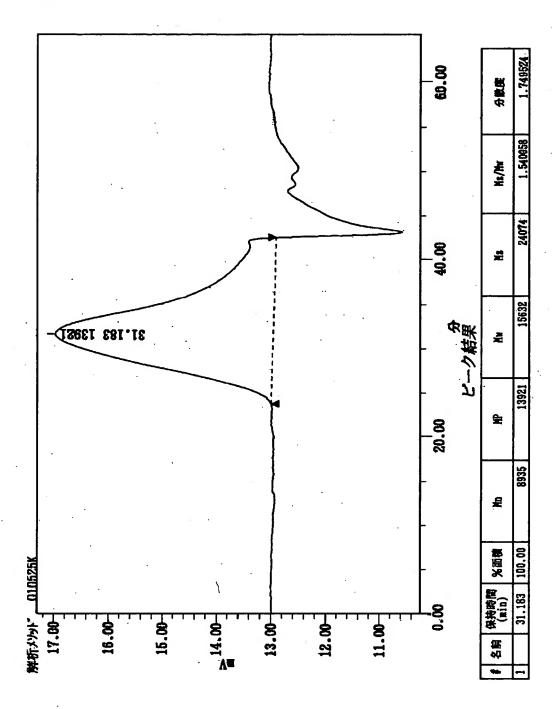
【図6】



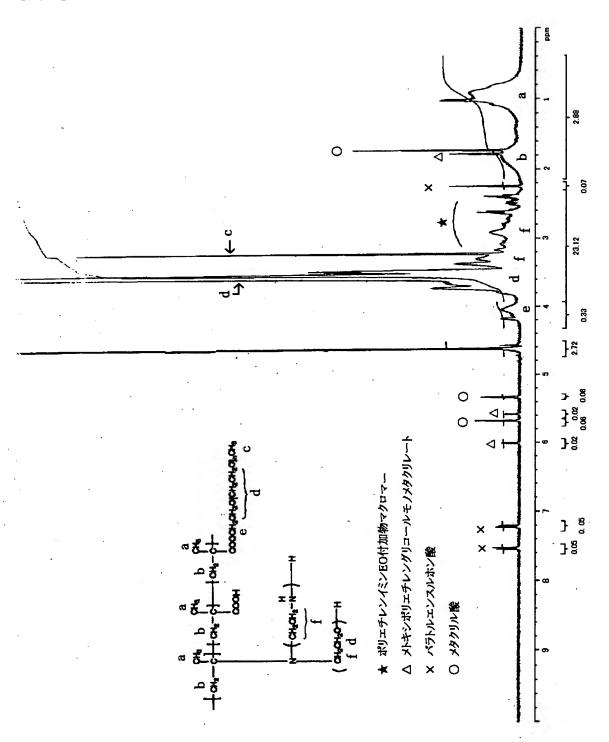
【図7】



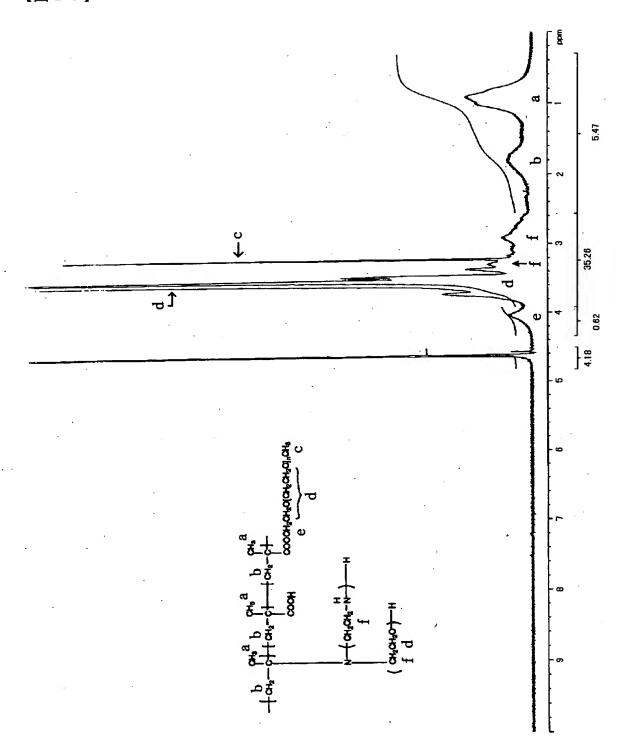
【図8,】



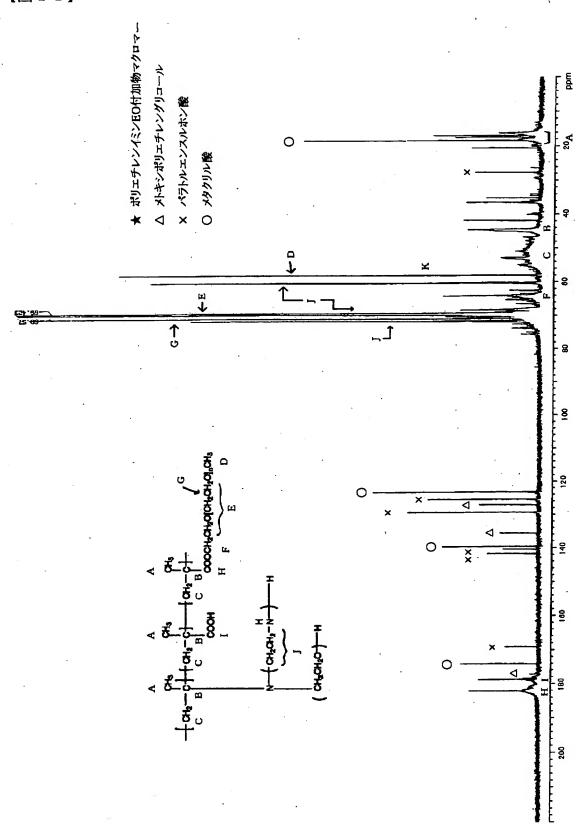
【図9】



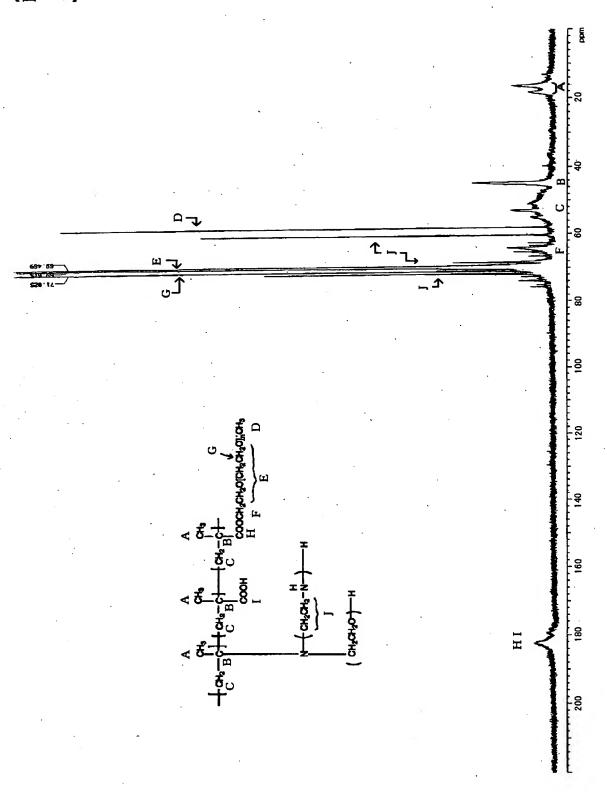
【図10】



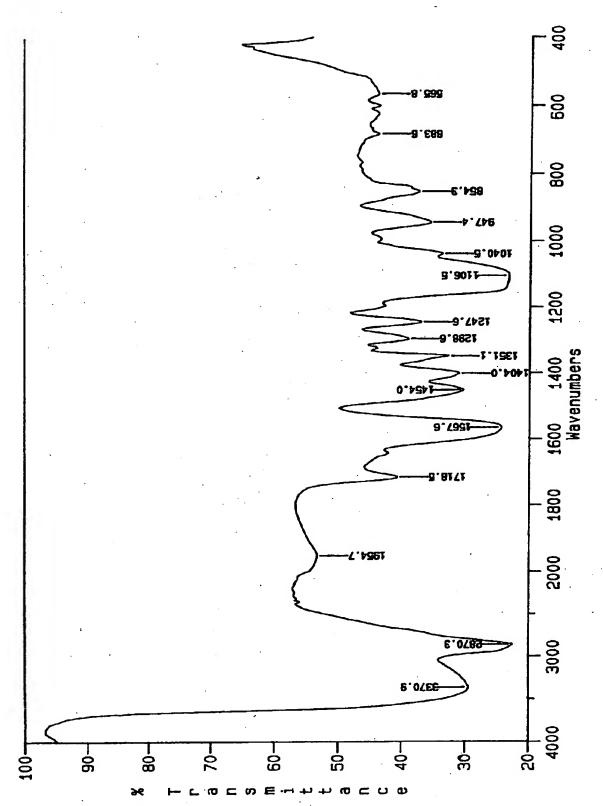




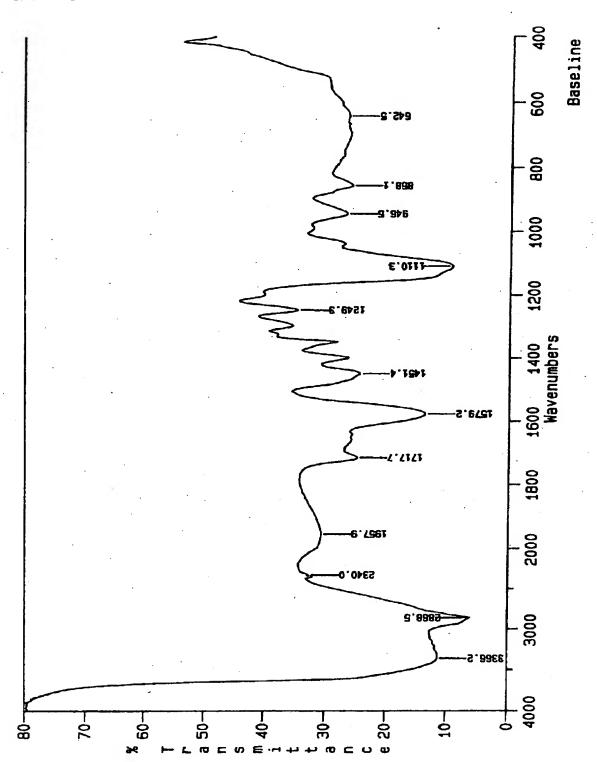
【図12】



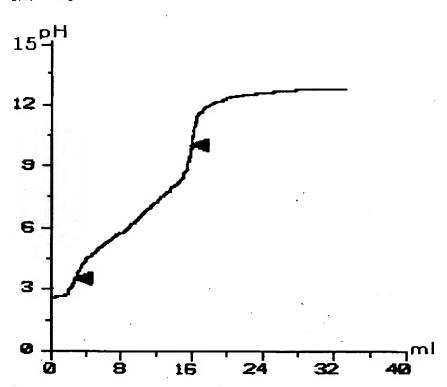




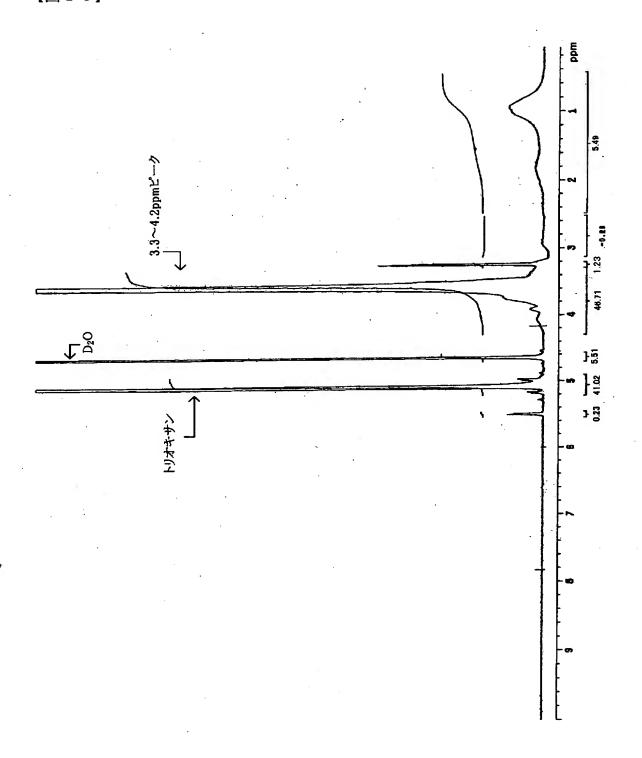








【図16】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 セメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとし、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすくすることができ、しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとすることができることから、超高強度コンクリートに好適に用いることができるポリカルボン酸系共重合体、セメント添加剤及びセメント組成物を提供する。

【解決手段】 ポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)及び不飽和カルボン酸系単量体(B)を含む単量体混合物を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体、上記ポリカルボン酸系共重合体を含んでなるセメント添加剤、カルシウム粘性値が10~900mPa・s及び/又はセメント粘性係数が0.05~0.9であるセメント添加剤、及び、少なくとも水、セメント、セメント添加剤を含んでなるセメント添加剤、及び、少なくとも水、セメント、セメント添加剤を含んでなるセメント組成物であって、上記セメント添加剤は、上記セメント添加剤を用いるセメント組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2001-248276

受付番号 50101209076

書類名特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成13年 8月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 8月17日

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】 申請人

【識別番号】 100086586

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中

央ビル 安富国際特許事務所

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100112025

【住所又は居所】 大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル

安富国際特許事務所

【氏名又は名称】 玉井 敬憲

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名 株式会社日本触媒